Darstellung und Konfigurations-bestimmung aliphatischer (1,2) Diamine

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
vorgelegt

von

Erwin Weinbrenner
aus Ulm a. D.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1932

Dekan: Prof. Dr. Machatschki.

Berichterstatter: Prof. Dr. Meisenheimer und
Prof. Dr. Reihlen.

Von der Fakultät angenommen: 30. Juni 1932.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn

Professor Dr. H. Reihlen

unternommen und im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Ich möchte meinem hochverehrten Lehrer für sein stetes Interesse, sowie seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir während meiner Studienzeit und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, dem Vorstand des Chemischen Instituts, Herrn

Professor Dr. J. Meisenheimer,

für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548026_0061

Theoretischer Teil.

Zur Darstellung komplexer Tetramminsalze und für zahlreiche Probleme der Stereochemie sind die aliphatischen (1,2) Diamine von großer Bedeutung [1]). Leider waren sie nach den bisherigen Methoden schwer zugänglich und konnten nur in geringen Ausbeuten und unbefriedigender Reinheit erhalten werden. Für die Synthese aliphatischer (1,2) Diamine standen folgende Wege zur Verfügung.

1. Der Umsatz der entsprechenden Halogenverbindungen mit Ammoniak nach A. W. Hofmann [2]) oder mit Phtalimidkalium nach Gabriel [3]).

2. Reduktion der Nitrosite und Oxime mit Zinn und Salzsäure oder Natrium und Alkohol nach N. W. Demianow [4]) und K. Ssidowenka [5]).

3. Durch Aufspaltung von Imidazolen mit Isovalerylchlorid und Hydrierung der dabei erhaltenen Bis-(isovaleryl-amino-)äthylene mit Palladium-mohr in alkoholischer Lösung und Verseifung der entstandenen Produkte mit Salzsäure im Bombenrohr nach A. Windaus, Dörries und Jensen [6]).

4. Hydrierung von α-Aminosäurenitrilen in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel mit Platinoxyd-katalysator und der Verseifung der Diacetylverbindung mit Salzsäure nach der Synthese von Reihlen [7]).

Nach letzterer Methode stellten erstmals Reihlen und Hühn das (1,2) Isobutylendiamin aus Isoaminobuttersäurenitril in sehr guter Ausbeute dar. Ebenso gelang es ihnen, das Alaninnitril zum Propylendiamin zu hydrieren. Die Schwierigkeit des sehr naheliegenden Weges liegt in der Vergiftung des Katalysators bei der Hydrierung und es muß deshalb unter völligem Ausschluß von Blausäure gearbeitet werden. Es ist nicht möglich, die freien Aminonitrile zu ver-

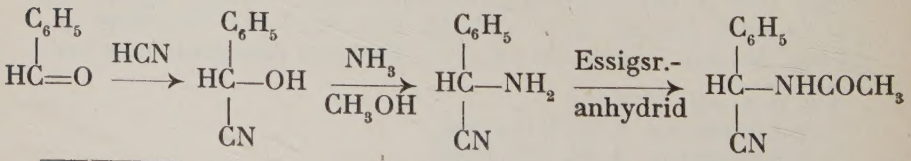
[1]) Z. B. A. **489,** 42 [1931].
[2]) Aethylendiamin, B. **23,** 3711 [1890].
[3]) Aethylendiamin, B. **20,** 2226 [1887].
[4]) Propylendiamin (1,2), C. **1901** II, 333. n-Butylendiamin (1,2), B. **40,** 245 [1907].
[5]) Isobutylendiamin (1,2), C. **1907** I, 399.
[6]) B. **54,** 2745 [1921].
[7]) A. **493,** 20 [1932].

wenden; denn diese spalten schon unter mildesten Bedingungen Cyanwasserstoff ab.

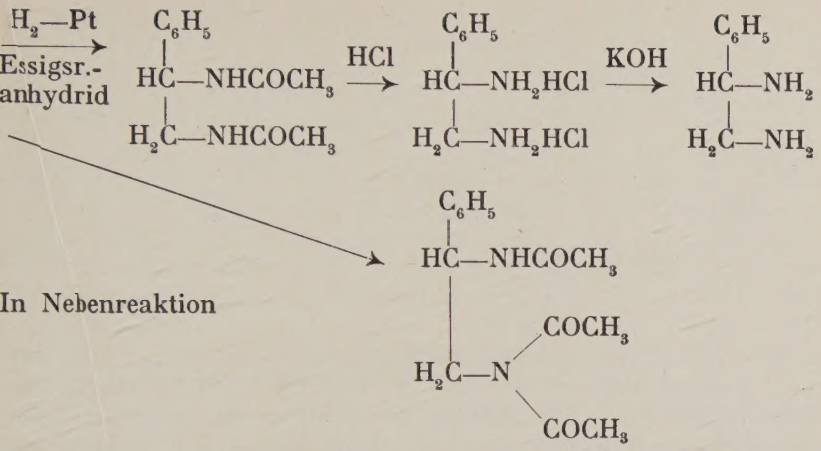
Die Genannten zeigten aber, daß in den N-Acetylaminonitrilen die Cyangruppe fest genug gebunden ist, um die Acetylaminonitrile völlig blausäurefrei darstellen zu können und eine Hydrierung mittelst Platinoxyd nach Adams[8]) selbst bei erhöhter Temperatur zu ermöglichen. Als Lösungsmittel wurde nach dem Vorgang von Carothers und Jones[9]) Essigsäureanhydrid verwandt. Hierdurch wurden die neugebildeten Aminogruppen gewissermaßen in statu nascendi acetyliert, so daß die Bildung sekundärer Amine und Piperazine fast völlig verhindert wird.

Es war naheliegend, bei der Variationsfähigkeit der Reihlen'schen Synthese Abkömmlinge des Aethylen- bzw. Propylendiamins darzustellen und zu untersuchen. Ich stellte nach diesem Verfahren, das schon von Feist und Arnstein[10]) durch Reduktion von Phenylglyoxim mit Natrium und Alkohol und von Purgotti[11]) durch Reduktion von α-Aminophenylessigsäurenitril mit Zink und Salzsäure in kleinen Mengen erhaltene Phenyläthylendiamin in guter Ausbeute dar. Etwas weniger leicht zugänglich erwiesen sich nach derselben Methode das Phenyl(2)-propylendiamin(1,2) und das Methyl(2)-äthyl (2)-äthylendiamin.

Zur Darstellung des Phenyläthylendiamins wurde Benzaldehyd nach Dubski[12]) mit Blausäure und alkoholischem Ammoniak in das α-Aminophenylessigsäurenitril übergeführt, dieses acetyliert und das Acetylprodukt bei 50—60° mit Platinoxydkatalysator und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel hydriert, wobei in geringer Ausbeute neben dem Diacetyl- ein Triacetyldiamin erhalten wurde. Nach Verseifung des N-N'Diacetyldiamins mit konzentrierter Salzsäure ließ sich aus dem Chlorhydrat die freie Base mühelos mit Kaliumhydroxyd abscheiden. Folgendes Schema veranschaulicht den Reaktionsverlauf:

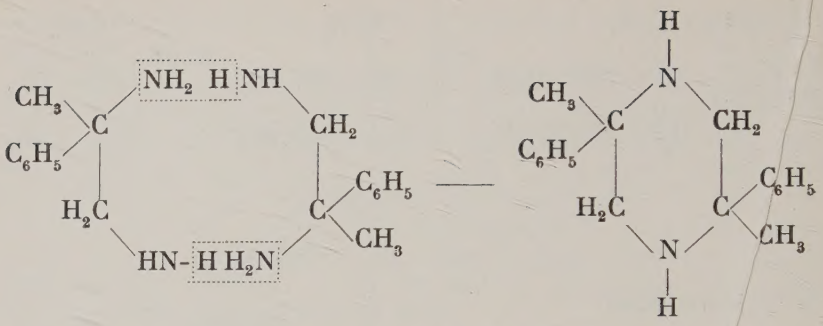


[8]) Am. Soc. **45**, 2171 [1923].
[9]) Am. Soc. **47**, 3051 [1925].
[10]) B. **28**, 425, 3172, [1895].
[11]) G. **24** II, 429 [1894].
[12]) B. **52**, 232 [1919].



Zu Phenyl(2)-propylendiamin(1,2) gelangte ich auf völlig analogem Wege. α-Acetamino-α-phenylpropionsäurenitril (dargestellt nach Spiegel[13]) und Tiemann und Köhler[14]) aus Acetophenon, das mit nascierender Blausäure in das Cyanhydrin und dieses durch Umsetzung mit alkoholischem Ammoniak bei 70° in das Aminonitril übergeführt wurde) wurden acetyliert und das Acetylprodukt hydriert. Durch vorsichtiges Verseifen der Diacetylverbindung mit wässriger Salzsäure und Alkalischmachen des salzsauren Produktes konnte das freie Amin isoliert werden. Bei diesen Versuchen gelang es mir auch bei vorsichtigstem Arbeiten nicht, das Dichlorhydrat zur Kristallisation zu bringen, und ich erhielt stets nur eine ölige, uneinheitliche Schmiere, aus der sich das freie Diamin in nur mäßiger Ausbeute gewinnen ließ. Diese Zersetzlichkeit zweifach substituierter Aethylendiamine dürfte darauf zurückzuführen sein, daß eine Aminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden und deshalb besonders beweglich ist. Die geringe Haftfestigkeit der tertiär gebundenen Aminogruppe führte schon bei der Hydrierung zu komplizierteren Verhältnissen als bei den einfach substituierten Diaminen. Dieses schließe ich aus der Beobachtung, daß die Diacetylverbindung des Phenyl(2)-propylendiamins(1,2) nur schwer analysenrein darzustellen war und die Mutterlauge aus der Hydrierung, nach Abtrennung der Diacetylverbindung, beim Verseifen mit Salzsäure ein Piperazinderivat lieferte, das wohl in sekundärer Reaktion aus zwei Molekülen des zunächst gebildeten Phenyl(2)-propylendiamins(1,2) durch Abspaltung jeweils der tertiären Aminogruppe entstanden war. Inwieweit die Piperazinbildung bei der Verseifung eintritt oder in welchem Maße sie schon bei der Hydrierung stattfand, vermag ich nicht zu entscheiden. Den Reaktionsverlauf zeigt folgendes Schema:

[13]) B. **14**, 235 [1881].
[14]) B. **14**, 1980 [1881].



Bei dieser Reaktion ist die Möglichkeit der Entstehung zweier Isomere gegeben, nämlich des (2,5-2,5) und des (2,6) Dimethyl-(2,6)-diphenylpiperazins. Die Bildung des letzteren ist jedoch unwahrscheinlich, da erfahrungsgemäß die Abspaltung von Ammoniak am tertiären Kohlenstoffatom weit leichter stattfindet als am primären.

Die Darstellung des Methyl(2)-äthyl(2)-äthylendiamins erfolgte ganz analog wie bei dem Phenyl(2)-propylendiamin(1,2) und dem Phenyläthylendiamin durch Acetylierung des nach Gulewitsch und Wasmus[15]) durch Umsetzung von Methyl-äthylketon mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid erhaltenen α-Amino-α-methyl-aethylessigsäurenitrils und Hydrierung des Acetylproduktes in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel. Die Schwierigkeit bei dieser Versuchsreihe liegt darin, daß das Acetylaminonitril bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (Sm. 15—20 °) und deshalb durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden kann.

Das Phenyläthylendiamin besitzt in 2-Stellung ein assymmetrisches Kohlenstoffatom. Es gelang mir, die Verbindung in ihre optischen Antipoden zu zerlegen. Die Spaltung gelingt leicht über das neurale Tartrat, da das neutrale rechtsdrehende Tartrat der ohne Lösungsmittel linksdrehenden Base viel schwerer löslich ist als das der rechtsdrehenden Base. Bei den sauren Tartraten liegen die Löslichkeitsverhältnisse gerade umgekehrt; also das saure Tartrat der ohne Lösungsmittel rechtsdrehenden Base ist schwerer löslich als das der linksdrehenden Base, jedoch in Wasser weit leichter löslich als das neutrale Tartrat der linksdrehenden Base, so daß es sich nur aus alkoholisch-wässriger Lösung aus der Mutterlauge des neutralen Tartrates der linksdrehenden Base abscheiden läßt.

Man kann deshalb bei der Spaltung des rac. Phenyläthylendiamins unter Verwendung von ausschließlich d-Weinsäure beide Formen in großer Reinheit isolieren. Das molekulare Drehvermögen des neutralen Tartrates beträgt + 117,1 °. Daraus ergibt sich nach Abzug des

[15]) B. **39**, 1184 [1906].

Drehungsbeitrages der Weinsäure[16]) für das Ammoniumion $[M]_D$ = + 57,3°. Die daraus isolierte Base dreht ohne Lösungsmittel gemessen links ($[M]_D$ = — 47,9°). Das saure Tartrat der rechtsdrehenden Base besitzt ein molekulares Drehvermögen von +28,6°; woraus sich wieder nach Abzug des Drehungsbeitrages der Weinsäure für das Ammoniumion $[M]_D$ = — 56,8° errechnet. Bei der Spaltung habe ich mehrmals (aber nicht immer) eine metastabile Form des neutralen Tartrates der linksdrehenden Base beobachtet, wenn statt in wässriger in 75%iger Methylalkohollösung gearbeitet wurde. Diese ist jedoch nicht jederzeit reproduzierbar, sondern in den meisten Fällen erhält man unter den angegebenen Bedingungen das Racemat. Das linksdrehende Phenyläthylendiamin wurde durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bzw. durch Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Pyridin in seine Diacetyl- bzw. Dibenzoylverbindung übergeführt.

Der Versuch, das α-Amino-phenylessigsäurenitril als Ausgangsmaterial zu spalten, um durch Hydrierung des aktiven Aminonitrils zum aktiven Phenyläthylendiamin zu gelangen, war nicht restlos befriedigend. Es gelang wohl, das α-Amino-phenylessigsäurenitril über das Bitartrat „anzuspalten", doch ließ es die außerordentliche Zersetzlichkeit des Aminonitrilbitartrates und die große Neigung zur Racemisation, die schon Emil Fischer[17]) und Mc. Kenzie[18]) bei zahlreichen Derivaten der Aminophenylessigsäure festgestellt haben, nicht als aussichtsreich erscheinen, hierauf ein für präparative Zwecke geeignetes Verfahren auszuarbeiten. Ich begnügte mich schließlich mit einem Produkt, das noch mindestens 10 % Racemat enthielt und in mäßiger Ausbeute erhalten wurde. Auf den Grad der optischen Reinheit des Nitrils schließe ich aus dem Drehwert des bei der Hydrierung daraus erhaltenen Diacetylphenyläthylendiamins im Vergleich zu dem aus der optisch reinen Base erhaltenen. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß sich bei der Verarbeitung zum Diamin in irgend einem Prozesse, sei es bei Abtrennung der Diacetylverbindung nach der Hydrierung, oder beim Umkristallisieren des Diacetyldiamins der aktive Körper oder das Racemat angereichert haben. Mit einem groben Fehler ist jedoch nicht zu rechnen.

Ohne die Weinsäure abzuspalten, wurde das aktive α-Amino-phenylessigsäurenitril in wässriger Natriumbicarbonatlösung acetyliert und benzoyliert. Diese Acetyl- bzw. Benzoylverbindung ergab beim Hydrieren in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel ein linksdrehendes Diacetyl- bzw. ein linksdrehendes Acetyl(1)-benzoyl(2)-phenyläthylendiamin.

---

[16]) Drehvermögen der Weinsäure im neutralen und sauren Tartrat nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

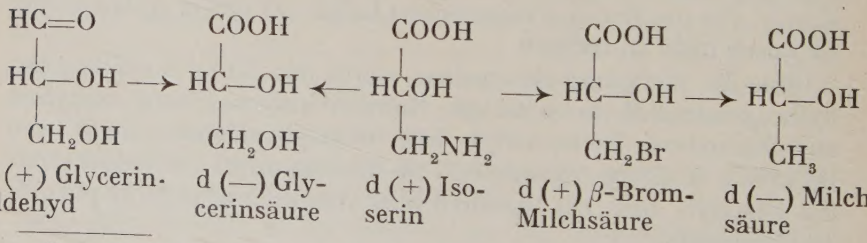
[17]) B. **41**, 1287 [1908].

[18]) Vgl. Vortrag Angew. Chem. **45**, 60 [1932].

An sich schien es wegen der Säureempfindlichkeit der Aminonitrile aussichtsreicher, statt über ein saures Tartrat über ein Neutralsalz zu spalten und ich versuchte deshalb das leicht lösliche d-Campher-β-sulfonsaure Salz fraktioniert zu kristallisieren, jedoch ohne Erfolg. Ich wählte gerade diese Säure, weil mit ihr die rac. α-Aminophenylessigsäure von M. Betti und M. Mayer[19]) mühelos gespalten werden konnte.

Da bei dem oben beschriebenen Verfahren die Hydrierung von Aminonitrilen unter außerordentlich milden Bedingungen vor sich geht, erschien es möglich, auch optisch aktive Aminonitrile ohne gleichzeitige Racemisation, zu der sie an sich in hohem Maße neigen, zu den optisch aktiven Diaminen zu hydrieren und so deren Konfiguration festzulegen. Über die Konfiguration von α-Aminosäuren orientieren die Arbeiten zahlreicher Forscher. Es sei hier besonders verwiesen auf die Arbeiten von E. Fischer, K. Raske[20]) und P. Karrer[21]), nach denen den natürlichen Formen von Alanin, Serin, Cystin und Asparaginsäure dieselbe Konfiguration zuzuschreiben ist.

In der älteren Literatur werden die Bezeichnungen (+) und (—) d und l verwandt, um den Drehungssinn der betreffenden Präparate zu charakterisieren. Da aber dieser über die Konfiguration selbst nichts aussagt, ist es nach einem Vorschlag von A. Mohl und K. Freudenberg[22]) heute allgemein üblich, mit d und l unabhängig vom Drehungssinn die Konfiguration zu bezeichnen, während für ersteren (+) und (—) bzw. rechts und links beibehalten wird. Außerdem bildet der Glycerinaldehyd den Ausgangspunkt für sämtliche Konfigurationsvergleiche, wobei in diesem Bezugssystem dem (+) Glycerinaldehyd d-Konfiguration und dem (—) Glycerinaldehyd l-Konfiguration zugeschrieben wird. Den Genannten[23]) gelang es experimentell, ohne am Asymmetriezentrum etwas zu ändern, d(+)-Glycerinaldehyd in (—) Milchsäure überzuführen und sie bezeichneten darum letztere als d-Form. Folgendes Schema zeigt den beschrittenen Weg:



[19]) B. **41**, 2072 [1908]. G. **38** II, 572 [1908].
[20]) B. **40**, 3717 [1907], B. **41**, 893 [1908].
[21]) Helv. **6**, 957 [1923].
[22]) B. **56**, 309 [1923].
[23]) B. **47**, 2027 [1914], B. **55**, 1404 [1922].

Weiterhin konnten Freudenberg und Rhino[24]) das l(+)Alanin auf Grund physikalischer Methoden der Konfigurationsbestimmung (siehe weiter unten) der l(+)Milchsäure sterisch zuordnen und so das Alanin in das Bezugssystem des Glycerinaldehyds einordnen. In dieses System lassen sich nun auch Monamine und Diamine mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom einfügen, wenn es gelingt die Aminosäuren bzw. Nitrile zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren. Der Weg ist charakterisiert durch die Reaktionsfolge:

Ester → Amid → Nitril → Diamin → Monamin. Experimentell dürfte es allerdings kaum möglich sein, diese Reaktionsfolge in einer Richtung zu durchlaufen, ohne daß in irgend einer Stufe vollständige Racemisation eintritt.

Leithe[25]) ist es gelungen, in dasselbe System das α-Phenäthylamin einzuordnen, indem er benzoyliertes (—)α-Phenäthylamin, nach Auflockerung des Benzolringes durch Einführung einer OH-Gruppe, mit Chromsäure in Eisessig zu benzoyliertem natürlichen (+) l-Alanin oxydativ abbaute. Er bezeichnet deshalb die Konfiguration des (—)α-Phenäthylamins als l (Formentafel A: V → I).

Königs und Mylo[26]) stellten durch Umsetzung von Estern des natürlichen (+)l-Alanins mit wasserfreiem Ammoniak (+) Alaninamid dar und konnten auf diese Weise das (+)Alaninamid sterisch dem (+)l-Alanin zuordnen (Formeltafel A: I → II).

Reihlen und v. Heßling[27]) gelang es, (—)Alaninnitril, das nach Delépine[28]) in Form seines sauren Tartrates aus dem Racemat angereichert wurde, durch Behandeln mit wenig konzentrierter Salzsäure unter Kühlung in guter Ausbeute in (+)Alaninamid überzuführen. Somit ist dem (—)Alaninnitril ebenfalls l-Konfiguration zuzuschreiben (Formeltafel A: III → II). Weiterhin führten die Genannten das (—)Acetyl- und (—)Benzoylalaninnitril durch Hydrierung in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel in das (—)Diacetylpropylendiamin (1,2) bzw. in das Acetyl(1)-benzoyl(2)-propylendiamin(1,2) über. Durch Verseifung der (—)Diacetylverbindung mit konzentrierter Salzsäure erhielten sie (+) Propylendiamin (1,2), das hiemit auch der l-Reihe zuzuordnen ist (Formeltafel A: III → IV und III → VIII).

Es ist somit präparativ bewiesen, daß das (—)α-Phenäthylamin, das (+)Alaninamid, das (—)Alaninnitril und das (+)Propylendiamin Derivate des natürlichen (+)l-Alanins sind und der l-Reihe angehören.

---

[24]) B. **57**, 1547 [1924].
[25]) B. **64**, 2827 [1931].
[26]) B. **41**, 4432 [1908].
[27]) Unveröffentlichte Arbeiten.
[28]) B. **29**, 1182 [1903].

Um die Konfiguration der Derivate der Phenylaminoessigsäure auf die entsprechenden Derivate des Alanins zu beziehen, benutzte ich im Prinzip das Verfahren von K. Freudenberg und F. Rhino[29]). Freudenberg hat gezeigt, daß bei allen Estern der aliphatischen α-Oxysäuren der l-Reihe die Acetylverbindung stärker links dreht als die entsprechende Benzoylverbindung und hieraus den Schluß gezogen, daß, wenn sich Acetyl- und Benzoylverbindung eines aromatischen Oxysäureesters oder eines Aminosäuresters ebenso verhalten, diese ebenfalls der l-Reihe zuzuordnen sind. Dabei muß natürlich der Einfluß des Lösungsmittels ausgeschaltet werden. Freudenberg und Mitarbeiter vergleichen deshalb grundsätzlich den Drehwert der flüssigen eventuell überschmolzenen Substanz, während ich die Drehwerte verdünnter Lösungen (0,05—0,001 molar) in den verschiedensten Lösungsmitteln benutzte. Hiezu zwangen mich einerseits die hohen Schmelzpunkte meiner Substanzen, andererseits bot dieses Verfahren größere Variationsmöglichkeiten, die Freudenberg'sche Beziehung auf breiter Basis zu entwickeln. Wie die Tabelle A und die Kurventafeln A, B und C zeigen, bewirkt das Arbeiten in großer Verdünnung tatsächlich eine Ausschaltung des Lösungsmitteleinflusses, wenn man verschiedene Stoffe in ein und demselben Lösungsmittel vergleicht.

In den Tabellen (I, II, III und IV) des Versuchsteils sind die Drehwerte und Rotationsdispersionen für verschiedene Wellenlängen der Substanzen so wie ich sie untersucht habe, eingetragen, während in den Kurventafeln und der gekürzten Tabelle A die untersuchten Substanzen, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen, ausschließlich als Derivate der d-Reihe aufgetragen wurden. Die Reihenfolge der Lösungsmittel wurde durch Mittlung der Absolutwerte des molekularen Drehvermögens sämtlicher untersuchter Substanzen[30]) für die Nap-Linie nach fallenden Werten geordnet, wobei eine kleine Abweichung zugunsten der Artzusammengehörigkeit der Lösungsmittel vernachlässigt wurde. Die Mittelwerte der optischen Drehvermögen geben die Reihenfolge: Dioxan (113 °) → Eisessig (106 °) → Pyridin (87 °). In der Tabelle wurden aber Pyridin und Eisessig in ihrer Stellung vertauscht, um die Heterocyclen einerseits und die offenen Sauerstoffverbindungen andererseits beisammen zu haben.

Die Freudenberg'sche Regel sagt aus: Dreht die Acetylverbindung im gleichen Lösungsmittel stärker rechts als die Benzoylverbindung, so liegt ein d-Derivat vor. Dreht umgekehrt die Benzoylverbindung stärker rechts, so liegt ein l-Derivat vor. Wie ein Blick auf die Formel- und Kurventafeln zeigt, stimmt diese Beziehung fast ohne

[29]) B. 57, 1547 [1924].

[30]) Ausgenommen: Acetyl- und Benzoyl-α-aminophenylessigsäurenitril, Acetyl(1)-Benzoyl(2)-phenyläthylendiamin und Benzoyl(1)-acetyl(2)-propylendiamin, da bei ihnen die Drehwerte nicht in allen Lösungsmitteln bestimmt worden waren.

Einschränkung, selbst bei Eisessig, bei dem Komplikationen durch Salzbildung vorauszusehen sind. Von den sämtlichen untersuchten Substanzen macht lediglich das (—)Diacetyl-d-propylendiamin bezogen auf das Acetyl(1)-benzoyl(2)-propylendiamin in Chinolin und Bromoform eine Ausnahme (Tabelle A, Kurventafel B: IV, II). Dies ist aber eventuell auf eine Verunreinigung des Diacetylpropylendiamins zurückzuführen, da sich die Diacetylverbindung gegenüber den Benzoylverbindungen des Propylendiamins viel schwerer reinigen läßt. Es war auf diese Weise möglich, den Gültigkeitsbereich der Freudenberg'schen Regel an Hand präparativ festgelegter Beziehungen zu prüfen und für die ganze Reihe der Alaninderivate [31]) weitgehend zu bestätigen (Tabelle A, Kurventafel B: IV → II, VI ——→ I). Eine weitere Bestätigung fand sich im Vergleich der Acetyl- und Benzoylderivate des (+)d-α-Phenäthylamins (Tabelle A, Kurventafel A: I → IV), die durch Acetylierung bzw. Benzoylierung nach Schotten-Baumann aus (+)d-α-Phenäthylamin dargestellt worden waren.

Die Spaltung des rac. α-Phenäthylamins, das nach Wallach [32]) durch Umsetzung von Acetophenon und Ammoniumformiat in der Hitze und Verseifen der entstandenen Formylverbindung mit Salzsäure dargestellt wurde, erfolgte nach der Methode von Lovén [33]) mit l-Aepfelsäure und d-Weinsäure.

Die Formeltafel (siehe Anhang des theoretischen Teils) orientiert über den zur Synthese eingeschlagenen Weg. Dabei bedeuten die ausgezogenen Pfeile, die von mir erstmalig untersuchten, die punktierten die bekannten Umwandlungen. Die strichpunktierten Pfeile zeigen die Kontrolle der von mir erweiterten Freudenberg'schen Methode zur Konfigurationsbestimmung an präparativ festgelegten Beziehungen. Der Vergleich nach Freudenberg ist also für die Alaninreihe nicht nur für Ester, sondern auch für das Nitril, das Diamin und das α-Phenäthylamin zulässig.

Untersuchungen der α-Amino-phenylessigsäurereihe führten zu folgenden sterischen Beziehungen: Die Acetylverbindung des als Bitartrat gefällten α-Amino-phenylessigsäurenitrils dreht ($[M]_D = -23°$) stärker links als die entsprechende Benzoylverbindung ($[M]_D = +8°$). (Beide in Chloroform gemessen, vgl. Kurventafel C; hiebei und in den hier folgenden Angaben ist zu berücksichtigen, daß in den Kurventafeln d-Derivate eingetragen sind.) Die Hydrierung dieser beiden Substanzen in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel führte zu Phenyläthylendiaminen, von denen das Diacetylderivat wiederum in

---

[31]) Die Präparate der Alaninreihe: l-Acetyl- und l-Benzoyl-alaninnitril, l-Diacetyl-, d-Dibenzoyl-, l-Acetyl(1)-benzoyl(2)-, und l-Benzoyl(1)acetyl(2)-propylendiamin(1,2) wurden mir für die optischen Messungen von Herrn Prof. Dr. Reihlen zur Verfügung gestellt.

[32]) A. **343**, 60 [1905].

[33]) J. pr. **72**, 307 [1905].

allen Lösungsmitteln stärker links drehte als die entsprechende Acetyl(1)-benzoyl(2)-verbindung (vgl. Kurventafel C: I → II, Tabelle A). Der Drehwert des auf diese Weise erhaltenen (—)Diacetylphenyläthylendiamins ist 10—15 % kleiner als der des optisch reinen Produktes, das unmittelbar durch Acetylierung der (—)Base erhalten wurde. Weiterhin liegen die Drehwerte der aus (—)Phenyläthylendiamin dargestellten Diacetylverbindung weiter links als die der entsprechenden Dibenzoylverbindung (Tabelle A, Kurventafel C: I→III). Auf Grund dieser Beziehung halte ich einen Konfigurationsvergleich nach Freudenberg für berechtigt. Bei beiden Paaren findet beim Übergang von Acetyl:Benzoyl-verbindung eine Rechtsverschiebung statt, sie sind deshalb im Sinne Freudenbergs der l-Reihe zuzuordnen. Korrekterweise können natürlich nur Verbindungen miteinander verglichen werden, wenn ein Unterschied bei den vier Gruppen, die am asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzen, nur bei einer vorhanden ist; also z. B. Acetyl(1)-acetyl(2)-phenyläthylendiamin gegen Acetyl(1)-benzoyl(2)-phenyläthylendiamin. Tatsächlich ergab sich aber, daß man auch unmittelbar Diacetyl- und Dibenzoylverbindungen vergleichen kann. Das bedeutet, daß der Einfluß der Acetylgruppe auf das Drehvermögen in 1-Stellung entweder gleichsinnig oder wesentlich schwächer ist, als der Einfluß in 2-Stellung, die dem aktiven Kohlenstoffatom näher steht. Dies ist für praktische Vergleichszwecke wichtig, weil natürlich nur die letzteren unmittelbar aus den Diaminen erhalten werden können. Die einzige, übrigens unbedeutende Abweichung von dieser Regel, fand ich bei Diacetyl- ($[M]_D = +240°$) gegen Dibenzoyl-d-phenyläthylendiamin ($[M]_D = +268°$) in Eisessig als Lösungsmittel (Tabell A, Kurventafel C: I→III). Gewisse Unsicherheiten bestehen bei Diacetyl- ($[M]_D = +226°$) gegen Dibenzoyl-d-phenyläthylendiamin ($[M]_D = +226°$) in Bromoform (Tabelle A, Kurventafel C: I → III) und bei Diacetyl-($[M]_D = +56°$) gegen Dibenzoyl-($[M]_D = +52°$) -d-propylendiamin(1,2) in Chinolin als Lösungsmittel (Tabelle A, Kurventafel B: IV → III). In diesen beiden Fällen ist der Drehwert beider Substanzen nahezu gleich.

Ausdrücklich betonen muß ich, daß ich das (+)Propylendiamin(1,2) dem (—)Phenyläthylendiamin zuordne, weil die jeweils dazugehörigen aktiven Nitrile die gleiche Verschiebung des Drehvermögens beim Übergang von Acetyl- zu Benzoyl-verbindung zeigen und nicht etwa, weil für die beiden Diamine dasselbe gilt. Letzteres beweist nämlich nichts wie folgende Überlegung zeigt.

Ich gehe davon aus, daß die Zusammengehörigkeit des (—)α-Phenäthylamins und des (+)Propylendiamins über das Alanin durch präparative Übergänge festgelegt ist.

I	II	III	IV
CH_3	C_6H_5	CH_3	$H_2C—NH_2$
$HC—NH_2$	$HC—NH_2$	$HC—NH_2$	$HC—NH_2$
$H_2C—NH_2$	$H_2C—CH_2$	C_6H_5	C_6H_5
l-Propylen-diamin	l-Phenyl-äthylendiamin	l-α-Phen-äthylamin	d-Phenyl-äthylendiamin

Es entspricht dabei die Methylgruppe im Propylendiamin (I) der Methylgruppe im α-Phenäthylamin (III). In beiden Fällen dreht das Acetylderivat stärker links als das Benzoylderivat. Ich finde ferner, daß dasselbe für das (—)Phenyläthylendiamin gilt. Man kann nun einerseits sagen, die Aminomethylgruppe im Phenyläthylendiamin (II) entspricht der Aminomethylgruppe im Propylendiamin (I), dann ist die Konfiguration des ersteren natürlich ebenfalls l. Man kann aber ebensogut sagen, die Phenylgruppe im Phenyläthylendiamin (IV) entspricht der Phenylgruppe im α-Phenäthylamin (III), dann aber ist die Konfiguration des Phenyläthylendiamins als d zu bezeichnen. Beide Übergänge sind gleichberechtigt und eine Entscheidung nicht möglich. Diese Unsicherheit liegt darin, daß sich die Gruppen CH_3, C_6H_5, CH_2, $NHCOCH_3$ so ähnlich sind, daß man den Richtungssinn der Substituenten nicht ersehen kann. Bei den Aminonitrilen fällt diese Schwierigkeit weg und so ergibt sich, daß der Vergleich der beiden Diamine zulässig, der des Phenyläthylendiamins mit dem α-Phenäthylamin nicht zulässig ist. Offenbar ist das wesentlichste, daß stets die negativste Gruppe des Moleküls bei der vergleichenden Schreibweise an Stelle der Carboxylgruppe der Aminosäure zu setzen ist.

Die Konfiguration des α-Phenäthylamins ist durch die Leithe'sche Untersuchung festgelegt. Dagegen kann man sich darüber im Zweifel sein, ob die von Leithe gewählte Bezeichnung l glücklich ist. Statt nämlich mit Leithe das l-Alanin als ein Oxydationsprodukt des (—)-α-Phenäthylamins zu betrachten, wäre es an sich logischer, das (—)α-Phenäthylamin als Reduktionsprodukt der d-α-Amino-phenyl-essigsäure zu betrachten und in diesem Fall als d-Form zu bezeichnen. Folgendes Schema veranschaulicht die beiden Auffassungen:

CH_3	CH_3	$COOH$
$HC—NH_2$ ←	$HC—NH_2$	→ $HC—NH_2$
$COOH$	C_6H_5	C_6H_5
l-Alanin	(—) α-Phen-äthylamin	d-α-Amino-Phenylessigsäure

Trotzdem möchte ich mich auf Grund der Resultate meiner Untersuchungen der Leithe'schen Auffassung anschließen, denn das (—)α-Phenäthylamin verhält sich physikalisch-chemisch durchaus wie ein Derivat der l-Reihe. Dies gilt nicht bloß für Diacetyl-benzoylverschiebung im Sinne Freudenbergs, sondern es bestehen auch in Bezug auf die Löslichkeit der Tartrate folgende einfache Beziehungen. Bei den einbasischen Derivaten der in der Formeltafel angegebenen Substanzen (Aminonitrile, Alaninamid und α-Phenäthylamin) sind die sauren Tartrate der l-Reihe schwerer löslich als die der d-Reihe, während bei den zweibasischen Derivaten (Propylendiamin und Phenyläthylendiamin) die Bitartrate der d-Reihe schwerer löslich als die der l-Reihe sind.

Vergleicht man allgemein die Drehwerte der Alanin-Propylendiaminreihe mit denen der α-Aminophenylessigsäure-Phenyläthylendiaminreihe, so ist zu erkennen, daß bei Ersatz der Methylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom durch einen Phenylrest fast unabhängig vom Lösungsmittel für die Nitrile der d-Reihen eine Linksverschiebung, für die entsprechenden Diamine eine Rechtsverschiebung stattfindet. Folgende Tabellen veranschaulichen diese Beziehung (die Drehwertsangaben beziehen sich auf Äthylalkohol als Lösungsmittel).

A. Nitrile: Linksverschiebung d-Form

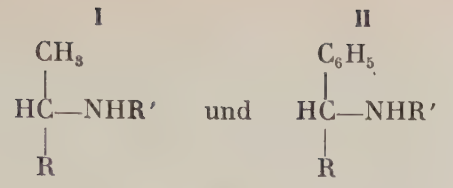
α-Phenylamino-essigsäurenitril	$[M]_D$		Alaninnitril	$[M]_D$
Acetyl —	+24°	←	Acetyl —	+174°
Benzoyl —	± 0°	←	Benzoyl —	+ 97°

B. Diamine: Rechtsverschiebung d-Form

Propylendiamin	$[M]_D$		Phenyläthylen-diamin	$[M]_D$
Diacetyl —	+64°	→	Diacetyl —	+174°
Acetyl (1) — benzoyl (2) —	—13°	→	Acetyl (1) — benzoyl (2) —	+ 65°
Dibenzoyl —	—87°	→	Dibenzoyl —	+ 65°

Auch diese Regel gilt für alle Lösungsmittel. Eine Ausnahme besteht nur bei dem Acetyl(1)-benzoyl(2)-d-propylendiamin, das in Chloroform und Bromoform (Tabelle 4) stärker dreht als die entsprechende Phenyläthylendiamin-verbindung.

Betrachtet man schließlich die hier beschriebenen Verbindungen als Derivate der beiden Reihen:



wo R = CN, CH_2-NHCOCH$_3$ und CH_2-NHCOC_6H_5 bedeuten kann, so ergibt sich bei d-Konfiguration, wenigstens für die Mehrzahl der Lösungsmittel in der rein aliphatischen Reihe I eine Linksverschiebung des Drehvermögens (Kurventafel: A: II, III und IV; B: I, II und III), in der gemischten Reihe II eine Rechtsverschiebung (Kurventafel C: x, II und III). Dies scheint gegen meine Konfigurationsermittlung zu sprechen. Setzt man aber für R auch die Phenyl- und Methylgruppe, so verschwinden alle Regelmäßigkeiten. Ich schließe daraus, daß diese Art zu vergleichen aus unbekannten Gründen zur Konfigurationsermittlung nicht geeignet ist.

Entgegengesetzt verhalten sich die beiden Reihen auch dann, wenn man das Drehvermögen des freien Amins, seines Ammoniumsalzes und seines Platin-Komplexsalzes vergleicht. Ich stellte zunächst das Cis-dichloro-(—)l-phenyl-äthylendiamin-platin II durch Umsetzung von Kalium-Platin (II)-chlorid mit (—)l-Phenyläthylendiamin dar. Die Verbindung entsteht sehr leicht und bildet ein intensiv gelbgefärbtes Kristallpulver. Leider erwies es sich in allen Lösungsmitteln als unlöslich, so daß das Drehvermögen nicht gemessen werden konnte. Auch gelang es vorläufig nicht, die Substanz durch Einwirkung von Ammoniak in das löslichere Diamin-phenyläthylendiamin-platin(II)chlorid überzuführen. Dagegen ließ sich durch längeres Erwärmen mit (—)l-Phenyläthylendiamin das Cis-dichloro(—)l-phenyläthylendiamin-platin(II) in das Di-(—)l-phenyläthylendiamin-platin(II)chlorid (Tetramminsalz) überführen. Diese Substanz ist farblos, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich und ließ sich für optische Messungen verwenden. Das molekulare Drehvermögen der Substanz ohne Kristallwasser in Wasser als Lösungsmittel beträgt + 230°. Hieraus errechnet sich für ein Molekül Phenyläthylendiamin im Komplexsalz $[M]_D$ = + 115°.

Zum Vergleich mit dem Propylendiamin verwandte ich die Angaben von L. Tschugaeff und W. Sokoloff[34]), korrigierte aber die Bezeichnung l und d nach den jetzt gültigen Beziehungen. Letztere fanden, daß durch Ringschluß eine Änderung des Drehvermögens stattfindet. Sie zeigten, daß während z. B. salzsaures l-Propylendiamin ein $[M]_D$ = + 5,9° hat, der Komplex [Pt-(l-Propylen-

[34]) B. **42**, 55 [1909]; B. **40**, 3461 [1907].

diamin)$_2$]Cl$_2$ ein Drehvermögen von $[M]_D = -192°$ besitzt. Daß diese Drehungsänderung nur infolge des Ringschlusses bewirkt wird und nicht etwa auf eine Asymmetrie des Platinatoms zurückzuführen ist, geht, wie Tschugaeff nachgewiesen hat, aus der Tatsache hervor, daß die Verbindung [Pt-l-Propylendiamin$(NH_3)_2$]Cl$_2$ nur fast genau das halbe Drehvermögen besitzt wie das Tetramminsalz. ($[M]_D = 96{,}3°$). Meine Untersuchungen am l-Phenyläthylendiamin führten ebenfalls zu einer Steigerung des Drehvermögens bei Ringschluß, aber in entgegengesetztem Sinne wie bei dem Propylendiamin.

Folgende kleine Tabelle orientiert über die beiden Vergleichsreihen:

$[M]_D$-Werte	Base	Ammoniumion	Amin im Komplex
l — Propylendiamin	+21,99°	+ 5,93°	— 96°
l — Phenyläthylendiamin	—47,8°	+57,3°	+115°

Tschugaeff interpretiert seine Versuche so, daß er sagt, die Komplexsalzbildung dreht das Drehvermögen des Amins um. Indessen halte ich diese Interpretation nicht für glücklich und sage statt dessen: Durch die Komplexsalzbildung wird das Drehvermögen des Amins in der gleichen Richtung, aber stärker beeinflußt wie durch die einfache Ammoniumsalzbildung. An die Möglichkeit dieser Interpretation hat Tschugaeff deshalb nicht gedacht, weil er infolge eines Rechenfehlers das Drehvermögen des Propylendiammoniumsalzes um eine Zehnerpotenz zu hoch angesetzt hatte.

Andere allgemeine Beziehungen im Verhalten der untersuchten Verbindungen ließen sich nicht feststellen.

Formeltafel.

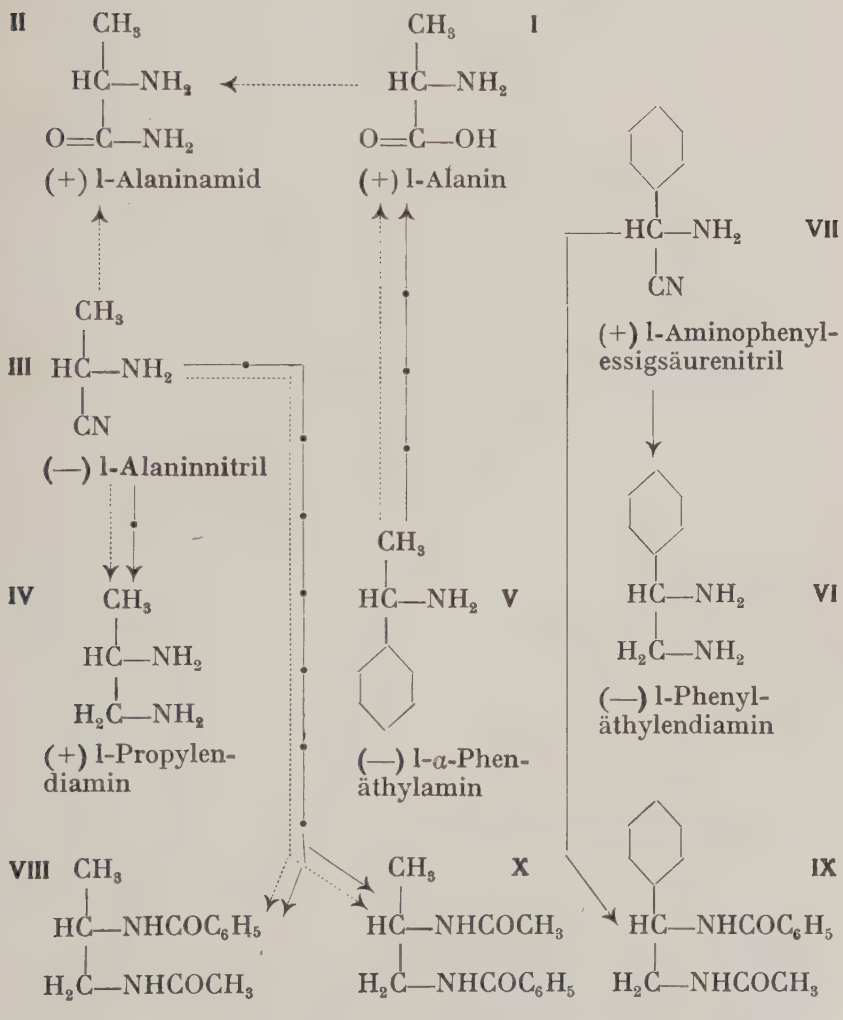


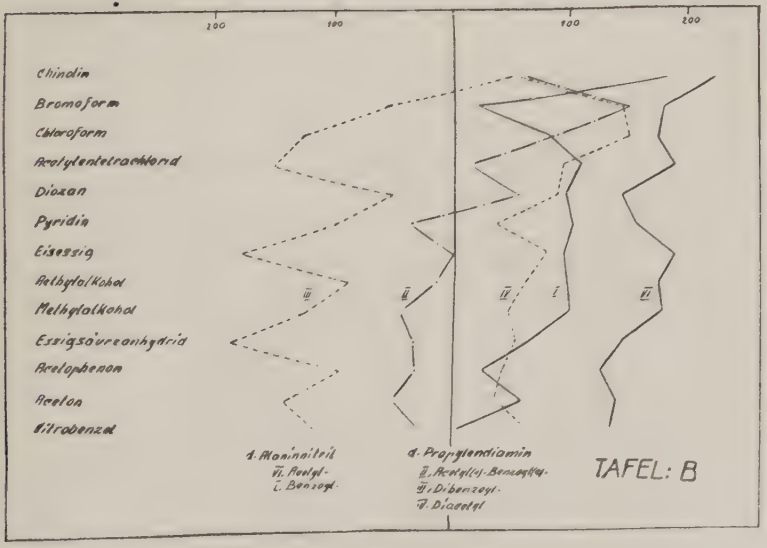
Tabelle A

$[M]_D^{20}$ der Acetyl (ac)- und Benzoyl (bz)-derivate (d-Konfiguration).

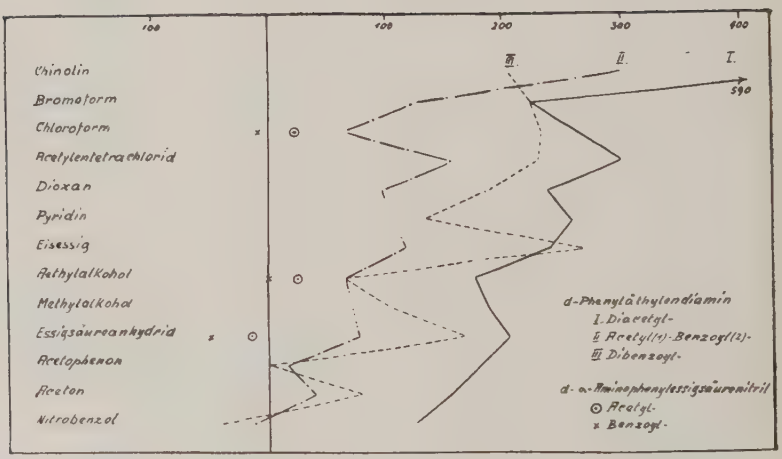
Nr. der Formentafel S. 19	Alaninnitril		Propylendiamin-(1,2)				α-Amino-phenyl-essigsäurenitril		Phenyläthylen-diamin			α-Phenäthyl-amin	
	III ac	III bz	IV	VIII	X	IV	III ac	III bc	VI	IX	VI	V ac	V bc
R_3 R_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3
$R_2HN.CH$ R_2	ac	bz	ac	bz	ac	bz	ac	bz	ac	bz	bz	ac	bz
R_1 R_1	C≡N	C≡N	ac-Am	ac-Am	bz-Am	bz-Am	C≡N	C≡N	ac-Am	ac-Am	bz-Am	C_6H_5	C_6H_5
Chinolin	222 a	187 a	56 c	66 c		52 c			590 b	301 c	206 c	396 b	− 1 b
Bromoform	180 a	21 a	150 b	152 b	127 b	− 54 c			226 b	130 c	226 c	276 b	111 c
Chloroform	175 a	83 a	151 b	88 c	50 b	−125 c	23 b	− 8 b	262 d	65 c	232 d	234 a	42 a
Acetylentetrachlorid .	191 a	111 b	95 b	16 c	7 b	−149 c			299 c	157 d	229 c	228 b	24 b
Dioxan	144 a	97 a	91 b	56 c	38 b	− 47 c			237 b	97 c	188 d	222 b	27 b
Pyridin	157 b	103 b	37 b	−36 c		− 97 c			258 b		133 c	234 b	0 b
Eisessig	189 a	96 b	79 c	0 b		−179 c			240 c	117 c	268 c	236 b	28 b
Äthylalkohol abs. . . .	174 a	97 a	64 b	−13 c	51 b	− 87 c	24 b	0 b	178 a	65 c	65 d	246 a	− 1 b
Methylalkohol	179 a	100 b	48 c	−43 c	54 b	−122 c			187 c		102 d	238 a	−15 b
Essigsäureanhydrid . .	146 a+	65 a+	54 b	−32 c		−186 c	−15 a+	−50 a+	204 c	77 c	169 d	198 b	−51 b
Acetophenon	127 b	25 b	43 b	−31 c		− 96 c			180 c	16 c	0 c	186 b	−49 b
Aceton	140 a	60 a	37 c	−51 c	− 7 b	−144 c			156 c	40 d	83 d	156 b	−79 b
Nitrobenzol	132 a	3 a	63 c	−27 c		−116 c			124 b	−13 c	−40 d	149 a	−10 b

Konzentration der Lösungen: a = 0,12—0,07; b = 0,07—0,03; c = 0,03—0,009; d = 0,009—0,001 m.
ac-Am = Acetaminomethyl, bz-Am = Benzaminomethyl.

TAFEL: A



TAFEL: B


100
100
200
300
400
Chinolin
Bromoform
Chloroform
Acetylentetrachlorid
Dioxan
Pyridin
Eisessig
Aethylalkohol
Methylalkohol
Essigsäureanhydrid
Acetophenon
Aceton
Nitrobenzol
III.
II.
I.
590
d-Phenyläthylendiamin
I. Diacetyl-
II. Acetyl(1)-Benzoyl(2)-
III. Dibenzoyl-
d-α-Aminophenylessigsäurenitril
⊙ Acetyl-
x Benzoyl-

TAFEL: C

Versuchsteil.

α-Phenäthylamin und seine Derivate.

Versuch 1: **Formyl-α-phenäthylamin.**

In Anlehnung an die Vorschrift von Wallach[35]) wurden 97 g (0,81 Mol) Acetophenon mit 194 g (3,1 Mol) Ammoniumformiat an einem 2 m langen Steigrohr im Ölbad 7 Stunden auf 155° erhitzt. Badtemperatur 170°. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde das nicht umgesetzte Acetophenon mittelst Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand mit konzentrierter Kalilauge stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Formylverbindung ging, nach Abdestillieren des Äthers, im Vakuum (12 mm) zwischen 162° und 178° als farbloses Öl über und erstarrte nach einiger Zeit vollständig.

Ausbeute 73 g = 61 % der Theorie.
Schmelzpunkt 38°.

Eine Probe des Rohproduktes wurde aus wenig Essigester einmal umkristallisiert. Farblose Nadeln, Sm. 47°.

Versuch 2: **α-Phenäthylaminchlorhydrat.**

72 g (0,48 Mol) des rohen Formyl-α-phenäthylamins wurden durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift, wobei die Lösung mehrmals[36]) auf ein kleines Volumen eingeengt werden muß. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats war nach dem 1., 2., 3. und 4. Eindampfen 105°, 138°, 150° und 152°. Schließlich verdünnte ich mit Wasser filtrierte durch Tierkohle und dampfte bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbade stark ein. Zur Befreiung des fast starren Syrups von der Mutterlauge empfiehlt es sich, unter Hochdruck zu filtrieren und den so gewonnenen Kristallkuchen mit Äther zu zerreiben. Aus der Mutterlauge ließ sich nach weiterem Einengen und Verrühren mit Äther, dem wenig Alkohol zugesetzt war, eine weitere Fraktion Chlorhydrat gewinnen. Das gesamte Rohprodukt (65 g) wurde in der vierfachen Menge Alkohol warm aufgelöst und die Lö-

[35]) A. **343**, 60 [1905].
[36]) Vgl. Ott, A. **491**, 287 [1931].

sung bis zur beginnenden Kristallisation mit Äther versetzt. Ausbeute 50 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen und erneutes Versetzen mit Äther weitere 12 g Chlorhydrat gewonnen werden.

Gesamtausbeute an reinem Produkt 62 g = 81 % der Theorie.

Feine weiße Nädelchen, Schmelzpunkt 157 ° [37]).

Versuch 3: **rac.-α-Phenäthylamin.**

50 g (0,32 Mol) α-Phenäthylaminchlorhydrat wurden mit konzentrierter Kalilauge zerlegt, wobei sich das Amin als ölige Schicht über der Lauge abschied. Nach der Trennung im Scheidetrichter, und Ausäthern der abgelassenen wässrigen Lösung vereinigte ich das abgetrennte Amin mit dem Äther, um über Natriumsulfat zu trocknen. Der Destillation unterworfen ging die Hauptmenge des α-Phenäthylamins bei 183 ° (732 mm) konstant als farbloses, leicht fluorescierendes Öl über, das begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt.

Ausbeute 31 g = 81 % der Theorie.

Auf das Acetophenon bezogen = 40 %.

Versuch 4: **Benzoyl-rac.-α-Phenäthylamin.**

Eine Probe des rac.-α-Phenäthylamins wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert und die Benzoylverbindung aus Ligroin umkristallisiert. Weiße, fein verfilzte Nädelchen.

Schmelzpunkt 120 ° in Übereinstimmung mit Tafel [38]).

(+)d-α-Phenäthylamin.

Versuch 5: **d-α-Phenäthylamin-l-bimalat.**

Die Spaltung des rac. α-Phenäthylamins erfolgte mit Äpfelsäure nach Lovén [39]) und zwar wurden folgende Konzentrationen angewandt. 42 g (0,35 Mol) rac. α-Phenäthylamin wurden unter ständigem Umrühren zu einer Lösung von 46,5 g (0,35 Mol) l-Äpfelsäure in der vierfachen Menge Wasser gegeben. Beim Abkühlen der heiß gewordenen Lösung kristallisierte das l-Bimalat-d-amin [40]) in farblosen schönen Kristallen aus.

---

[37]) Tafel fand für ein aus Acetophenonphenylhydrazon durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig gewonnenes Produkt 158 °. B. **22**, 1856 [1889], B. **19**, 1929 [1886].

[38]) B. **27**, 2308 [1894].

[39]) J. pr. **72**, 307 [1905].

[40]) Durchgängig wird so bezeichnet:
d-α-Phenäthylamin-l-bimalat = l-Bimalat-l-amin.
l-α-Phenäthylamin-d-bitartrat = d- Bitartrat-l-amin.

Ausbeute 38,5 g = 87 % der Theorie. Sm. 178—179 °.

Aus der Mutterlauge schied sich nach längerer Zeit eine zweite Fraktion aus, die aber verworfen wurde. Ein zweimaliges Umkristallisieren der ersten Fraktion aus jeweils der dreifachen Menge heißen Wassers ergab 20 g = 45 % der Theorie l-Bimalat-d-amin vom Schmelzpunkt 183—185 °. 0,5100 g zu 10 ccm Wasser gelöst, 2 dm-Rohr.

$[M]_D = -2{,}50°$
$[\alpha]_D = -0{,}98°$
$[M]_D = -2{,}50°$

Versuch 6: (+)d-α-Phenäthylamin.

Um das Amin in Freiheit zu setzen, zerlegte ich 20 g l-Bimalat-d-amin durch Auflösen in Wasser und Zugabe von festem Natriumhydroxyd. Die abgeschiedene Base wurde ausgeäthert und der Äther über Kaliumkarbonat getrocknet. Das (+)d-α-Phenäthylamin ging, nach Abdestillieren des Lösungsmittels, im Vakuum (14 mm) bei 75 ° konstant als farbloses Öl über.

Ausbeute 7,9 g = 83 % der Theorie.

Das Drehvermögen des Amins ohne Lösungsmittel wurde im 2 dm-Rohr gemessen. Spezifisches Gewicht 0,9503 [41]).

$\alpha_D = +75{,}53°$
$[\alpha]_D = +39{,}77°$
$[M]_D = +48{,}1°$

Die Angaben in der Literatur gehen etwas auseinander.

$[\alpha]_D = +40{,}67°$ [42]); $[\alpha_D] = +40{,}16°$ [43]).

Ein mit der doppelten Menge durchgeführter Versuch hatte ein etwas weniger reines Präparat ergeben:

$[\alpha]_D = +39{,}11°$
$[M]_D = +47{,}4°$

Dieses Präparat diente als Ausgangsmaterial für die Acetyl- und Benzoylverschiebung. Über die Rotationsdispersion orientiert folgende Tabelle.

Amin ohne Lösungsmittel, 2 dm-Rohr

Å		α	[α]	[M]
6563	C	+ 58,60°	+30,8°	+37,3°
5893	D	+ 74,35°	+39,1°	+47,4°
5463	Hg gr.	+ 88,52°	+46,6°	+56,4°
4861	F	+116,2°	+61,2°	+73,9°
4358	Hg bl.	+151,2°	+79,5°	+96,4°

[41]) Marckwald und Meth, B. **38**, 809 [1905].
[42]) W. Leithe, M. **51**, 385 [1929].
[43]) Lovén, J. pr. **72**, 312 [1905].

Versuch 7: **l-α-Phenäthylamin-d-bitartrat.**

Aus der Mutterlauge des l-Bimalat-d-amins wurde die rohe (—)l-Base mit konzentrierter Kalilauge abgeschieden, ausgeäthert und über Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein fast farbloses Öl zurück, das der Destillation unterworfen bei 182—183° überging.

Ausbeute 21 g (0,17 Mol). Diese wurden mit 26 g (0,17 Mol) d-Weinsäure in 60 ccm Wasser versetzt, wobei sich die Lösung stark erwärmte. Nach kurzer Zeit kristallisierte das -d-Bitartrat-l-amin in feinen voluminös gruppierten Nädelchen der metastabilen Form [44]) aus. Nach nochmaligem Auflösen durch erneutes Erwärmen und langsames Kristallisierenlassen ließ sich das d-Bitartrat-l-amin in der stabilen Form erhalten. Farblose, große schön ausgebildete Kristalle. Schmelzpunkt 196—197°, unter Zersetzung. Ausbeute 28,5 g. Aus der doppelten Menge heißen Wassers umkristallisiert.

Ausbeute 20 g = 43 % der Theorie. Sm. 197—198° unter Zersetzung. 0,2568 g zu 10 ccm Wasser gelöst, 2 dm-Rohr.

$\alpha_D = +0{,}72°$
$[\alpha]_D = +14{,}0°$
$[M]_D = +37{,}9°$

Versuch 8: **(—)l-α-Phenäthylamin.**

20 g d-Bitartrat-l-amin wurden analog Versuch 6 auf freie (—)l-Base verarbeitet. Kp. 14 mm = 73—75°

Ausbeute 7,6 g = 85 % der Theorie.

Drehvermögen des Amins, ohne Lösungsmittel, 2 dm-Rohr.

$\alpha_D = -75{,}05°$
$[\alpha]_D = -39{,}5°$
$[M]_D = -47{,}8°$

Versuch 9: **(+)Acetyl-d-α-phenäthylamin.**

Man acetyliert die (+)-Base in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt 105°. Farblose Blättchen, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Optisches Drehvermögen in 16 Lösungsmitteln siehe Tabelle I. Die rac. Verbindung schmilzt bei 75° im Widerspruch zu Kann und Tafel [45]), die einen Schmelzpunkt von 57° fanden.

[44]) Vgl. Lovén, J. pr. **72**, 307 [1905].
[45]) B. **47**, 2307 [1894].

0,2007 g Subst.: 15,3 ccm N (19°, 736 mm)
$C_{10}H_{13}ON$ [163,1]: Ber. N 8,59. Gef. N 8,63.

Versuch 10: **Benzoyl-d-α-phenäthylamin.**

3,9 g (+)d-α-Phenäthylamin wurden mit 4,8 g (ber. Menge) Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann benzoyliert und aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 6,75 g = 93 % der Theorie. Watteartig verfilzte Nädelchen, Schmelzpunkt 125° [46]).

Optisches Drehvermögen in 16 Lösungsmitteln Tabelle I. Kristallisiert man obige Substanz in anderen Lösungsmittel als Ligroin um, so erhält man sie in groben Kristallen vom Schmelzpunkt 120°. Indessen handelt es sich hier nicht um eine niedriger schmelzende Modifikation, denn das bei 125° schmelzende Produkt aus Ligroin behält den höheren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Chloroform, bei.

α-Amino-phenylessigsäurenitril und seine Derivate.

Versuch 11: **rac. α-Amino-phenylessigsäurenitril.**

Ich habe das Verfahren von Dubski [47]), das bisher das Beste ist von den vielen, die für die Synthese des Amino-phenylessigsäurenitrils vorgeschlagen sind, etwas abgeändert und bin schließlich folgendermaßen vorgegangen. In einer Sodawasserflasche wurden nach dem Verdrängen der Luft durch Leuchtgas 159 g (1,5 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd mit 58 ccm (1,5 Mol) wasserfreier Blausäure gemischt und in einer Eis-Kochsalzmischung möglichst tief gekühlt. Darauf gibt man 5 ccm methylalkoholisches Ammoniak zu und verschließt die Flasche sofort. Nach 20 Minuten nimmt man aus der Kältemischung und läßt das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Erst jetzt versetzt man mit Eis gekühltem höchst konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak, dessen Gehalt genau bekannt sein muß. Die Ammoniakmenge darf nur 90 bis 95 % der berechneten betragen, weil sonst ebenso wie beim Arbeiten ohne Luftausschluß, sowie bei längerem Stehen überhaupt, eine starke Verharzung eintritt. Das Gemisch bleibt 8 bis höchstens 12 Stunden sich selbst überlassen und wird dann in einer Schale im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure unter dauerndem Pumpen möglichst schnell eingeengt. Die Lösung kühlt sich dabei stark ab und das Aminonitril kristallisiert in gelben Kristallen aus. Um Siedeverzug zu vermeiden, empfiehlt es sich, nicht in einem Zuge sehr weit einzuengen, sondern von Zeit zu Zeit die Kristalle abzufiltrieren und

[46]) In Übereinstimmung mit Marckwald und Meth, B. **38**, 809 [1995].
[47]) B. **52**, 232 [1919].

dann die Mutterlauge weiter einzudampfen. Die Kristalle werden auf kalten Tontellern abgepreßt.

Ausbeute im Mittel von drei Versuchen 53,3 g = 27 %. Die Mutterlauge, eine braunrote Schmiere, enthält noch ebensoviel oder mehr α-Amino-phenylessigsäurenitril, ist aber nur schwer zur Kristallisation zu bringen und wurde deshalb unmittelbar acetyliert (siehe unten). Eine Probe des Rohproduktes wurde erst aus Essigester, dann aus viel Petroläther umkristallisiert. Die so erhaltenen, völlig farblosen Nadeln schmelzen bei 54 ° (Dubski [48]) Sm. 55 °). Die Ausbeute an Aminonitril und Acetylverbindung zusammen betrug 58 % bezogen auf Benzaldehyd.

Versuch 12: **l-α-Amino-phenylessigsäurenitril-d-bitartrat.**

61 g (0,5 Mol) rohes α-Amino-phenylessigsäurenitril wurde in 300 ccm Methylalkohol kalt aufgelöst und mit einer ebenfalls kalten Lösung von 75 g (ber. Menge) d-Weinsäure in 200 ccm Methylalkohol versetzt. Fast augenblicklich fielen 11 g eines gelben, in Alkohol fast unlöslichen Kristallpulvers aus, das sich in der Hauptsache als Ammoniumbitartrat erwies. Nach dem Abfiltrieren engte ich die Lösung auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens im Vakuumexsiccator ein, wobei 4 g einer zweiten Fraktion ausfielen, die ebenfalls verworfen wurden, da sie, wie eine Acetylierung erwies, nur wenig der gesuchten Substanz enthielt. Bei weiterem Einengen auf etwa 100 ccm wurde die Mutterlauge rot und schmierig, während 34 g l-α-Aminophenylessigsäurenitril-d-bitartrat auskristallisierten. Die Reinheit des so erhaltenen Produktes ist nicht immer befriedigend. Es gelang nicht, die Substanz durch Umkristallisieren zu reini- Schon mäßiges Erwärmen genügt, Ammoniumbitartrat abzuspalten.
0,1698 g Subst.: 15,2 ccm N (18 °, 735 mm)

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ [282,1]: Ber. N 9,93. Gef. N 10,2.
0,6807 g zu 25 ccm Wasser, 4 dm
$\alpha_D = + 4{,}51°$
$[M]_D = + 117°$

Hieraus errechnet sich für das Nitrilammoniumion $[M]_D = + 74{,}3°$. Dieser Wert ist nicht ganz einwandfrei, da die Lösung zur Klärung filtriert werden mußte.

Versuch 13: **α-Amino-phenylessigsäurenitril-d-campher-β-sulfonat.**

Der nicht ganz befriedigende Verlauf der Spaltung mit Weinsäure veranlaßte mich, die Spaltung mit d-Campher-β-sulfonsäure zu versuchen. Ein Erfolg konnte jedoch nicht erzielt werden. 5 g (0,038 Mol) α-Amino-phenylessigsäurenitril wurden in 90 ccm Essigester

[48]) B. **52**, 232 [1919].

warm gelöst und mit einer heißen Lösung von 9,5 g (ber. Menge) d-Campher-β-sulfonsäure, in 10 ccm Methylalkohol versetzt. Das d-Camphersulfonat kristallisierte in farblosen Nädelchen aus, die sich aus einem Gemisch von Methylalkohol-Essigester (1:1) umkristallisieren ließen.

Ausbeute 11 g, Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

Eine Spaltung war, wie die Acetylierung erwies, nicht eingetreten.

0,2019 g Subst.: 13,5 ccm N (17°, 740 mm)

$C_{18}H_{24}O_4N_2S$ [364,2]: Ber. N 7,49. Gef. N 7,66.

Versuch 14: **l-α-Acetamino-phenylessigsäurenitril.**

5 g (0,018 Mol) α-Amino-phenylessigsäurenitril-d-Bitartrat wurden in 50 ccm 2 n-Sodalösung aufgenommen und durch tropfenweisen Zusatz von 2 ccm (0,021 Mol) Essigsäureanhydrid acetyliert. Ein Teil der Acetylverbindung schied sich in fein verfilzten Kristallaggregaten ab. Die ganze Reaktionsmasse wurde einige Male mit Essigester ausgeschüttelt, und dieser nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdampft. Das so erhaltene braune Rohprodukt wurde in der fünffachen Menge Essigester gelöst. Nach Zugabe der gleichen Menge Petroläther kristallisierte die Acetylverbindung in farblosen, schön ausgebildeten Nadeln aus.

Ausbeute 2,5 g = 80 % der Theorie. Schmelzpunkt 130,5°.

0,2448 g Subst.: 34,4 ccm N (17°, 739 mm)

$C_{10}H_{10}ON_2$ [174,1]: Ber. N 16,09. Gef. 16,1.

Optisches Drehvermögen siehe unten.

Versuch 15: **(+)l-α-Benzamino-phenylessigsäurenitril.**

5 g (0,018 Mol) l-α-Amino-phenylessigsäurenitril-d-bitartrat wurden in 50 ccm Natriumbikarbonatlösung mit 2,5 ccm Benzoylchlorid benzoyliert. Die Reaktionsmasse wurde ohne vorher zu filtrieren mit Essigester ausgeschüttelt und der Essigester zur Trockene gedampft. Feine, farblose Nädelchen, die ebenfalls aus Essigester- Petroläthergemisch umkristallisiert werden können.

Ausbeute 3,5 g = 84 % der Theorie, Schmelzpunkt 151°.

0,2213 g Subst.: 23,0 ccm N (16°, 738 mm)

$C_{15}H_{12}ON_2$ [236,1]: Ber. N 11,85. Gef. N 11,92.

Optisches Drehvermögen von Acetyl- und Benzoyl-l-amino-phenylessigsäurenitril.

	Acetylverbindung					Benzoylverbindung				
	g/100	Mol	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	g/100	Mol	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Chloroform	0,770	0,044	−0,40	−13	−23	1,072	0,045	+0,14	+ 3	+ 8
Alkohol abs.	0,750	0,043	−0,41	−14	−24	1,062	0,045	±0,00	—	—
Essigsäure-anhydrid	7,986	0,45	+2,02	+ 8	+15	5,648	0,24	+4,76	+21	+50

Versuch 16: **rac. α-Acetamino-phenylessigsäurenitril.**

Die Darstellung gelingt am leichtesten aus dem rohen Aminonitril (vgl. Versuch 11) durch Versetzen der ätherischen Suspension mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Will man die schmierige Mutterlauge von Versuch 11 aufarbeiten, so versetzt man sie mit 100 ccm Äther und dann allmählich unter Kühlung mit 140 ccm Essigsäureanhydrid. Die Masse erstarrt nach kurzer Zeit, wird abfiltriert[49]), mit Äther gründlich gewaschen und die so erhaltene Acetylverbindung aus der siebenfachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Essigester und Petroläther mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute 81 g, Schmelzpunkt 113°.

Will man lediglich die rac. Acetylverbindung darstellen, so braucht das Aminonitril nicht erst isoliert zu werden, dagegen muß man auf alle Fälle vorher stark einengen, um das überschüssige Ammoniak und Ammoniumcyanid zu entfernen. Das α-Acetamino-phenylessigsäurenitril ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, wenig löslich in Äther und Benzol, noch weniger in Ligroin.

0,110 g Subst.: 0,2818 g CO_2, 0,0580 g H_2O.
0,1221 g Subst.: 17,6 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ [174,1]:	Ber.	C 68,92	H 5,79	N 16,09.
	Gef.	C 69,26	H 5,84	N 16,22.

Phenyläthylendiamin und seine Derivate.

Versuch 17: **rac. Phenyl-diacetyläthylendiamin.**

Die katalytische Hydrierung des α-Acetamino-phenylessigsäurenitrils nach der Methode von Reihlen[50]) in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel verläuft sehr glatt. 22 g (0,12 Mol) α-Acetamino-phenylessigsäurenitril in der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid nahmen in 9 Stunden mit 0,3 g Platinoxydkatalysator bei 50—60° 5,9 (ber. 5,6) Liter Wasserstoff auf. Zur Entfärbung und Abtrennung des Katalysators wurde die Lösung durch eine 1 cm dicke Schicht Tierkohle filtriert und durch Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels im Vakum bis zur Syrupkonsistenz eingeengt. Die Diacetylverbindung kristallisiert vorzüglich in derben Kristallen, bei langsamem Kristallisierenlassen in zentimeterlangen groben Kristallen. Nach dem Abfiltrieren der Diacetylverbindung ließ sich aus der Mutterlauge durch Verrühren mit Äther noch eine zweite Fraktion gewinnen. Ausbeute 23 g = 82 % der Theorie. Aus der 40-fachen Menge Essigester umkristallisiert. Schmelzpunkt 159°, während Feist

[49]) Die Aufarbeitung der Mutterlauge lohnt nicht.
[50]) A. **493**, 20 [1932].

und Arnstein [15]) für ein auf anderem Wege gewonnenes Produkt einen Schmelzpunkt von 152° fanden. Das Phenyl-diacetylphenyl-äthylendiamin ist in Wasser, Alkohol und Essigsäureanhydrid leicht, weniger löslich in Essigester und Benzol, unlöslich in Äther.

0,1042 g Subst.: 0,2509 g CO_2, 0,0679 g H_2O
0,1134 g „ : 13,1 ccm N (24°, 733 mm)
$C_{12}H_{16}O_2N_2$ [220]: Ber. C 65,45 H 7,27 N 12,72.
Gef. C 65,7 H 7,3 N 12,8.

Es empfiehlt sich bei der Hydrierung mit der Konzentration nicht unter die dreifache Menge Lösungsmittel zu gehen, da die Ausbeute an Diacetylverbindung mit steigender Konzentration abnimmt. Desgleichen vermeide man eine Überhitzung des Reaktionsgemisches.

Versuch 18: **Diacetyl-l-phenyläthylendiamin.**
(Aus (-)-l-α-Acetamino-phenylessisgsäurenitril)

1,5 g l-α-Acetaminophenylessigsäurenitril in 50 ccm Essigsäureanhydrid nahmen in 3 Stunden mit 0,2 g Katalysator bei 50° hydriert 380 ccm Wasserstoff auf (ber. 380 ccm). Die Aufarbeitung erfolgte analog Versuch 17. Aus der 75-fachen Menge Essigester umkristallisiert. Ausbeute 1,0 g = 53 % der Theorie.

0,1566 g Subst.: 17,4 ccm N (16°, 739 mm)
$C_{12}H_{16}O_2N_2$ [220,1]: Ber. N 12,72. Gef. N 12,77.

Optisches Drehvermögen, 4 dm-Rohr.

Lösungsmittel	g/100	Mol	α_D	$[M]_D$
Aceton	0,648	0,029	—1,54	— 131
Alkohol absolut	0,615	0,028	—1,80	— 162
Acetylentetrachlorid	0,452	0,020	—2,15	— 262

Versuch 19: **(-)l-Acetyl(1)-benzoyl(2)-phenylendiamin.**
(Acetamino(1)-benzamino(2)-phenyl(2)-äthan).

1,4 g (+) l-Benzamino-α-phenylessigsäurenitril in 50 ccm Essigsäureanhydrid nahmen mit 0,2 g Katalysator bei 50° hydriert 280 ccm Wasserstoff auf (ber. 270 ccm). Wie in Versuch 17 aufgearbeitet und aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 0,9 g = 54 % der Theorie. Farblose Nadeln, die bei 190° sintern und bei 193—194° schmelzen. Die Verbindung dreht in allen Lösungsmitteln links. Optische Drehvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln siehe Tabelle II.

[51]) B. **28**, 3172 [1895].

0,1234 g Subst.: 10,8 ccm N (19°, 737 mm)
4,656 mg „ : 12,300 mg CO_2, 2,780 mg H_2O (Schöller, Berlin)
$C_{17}H_{18}O_2N_2$ [282,2]: Ber. C. 72,29 H 6,42 N 9,93.
Gef. C. 72,05 H 6,68 N 9,92.

Versuch 20: **Phenyl-triacetyläthylendiamin.**

Die stark eingeengten Mutterlaugen der Hydrierungslösung des rac. Phenyl-diacetyläthylendiamins verschiedener Darstellungen wurden gesammelt. Nach 14-tägigem Stehen schieden sich einige Gramm einer Verbindung ab, die aus der 30-fachen Menge Wasser in glänzenden Blättchen kristallisierte und in einer Mischprobe mit Phenyl-diacetyläthylendiamin eine starke Schmelzpunktsdepression zeigte. Sm. 166°. Laut Analyse handelt es sich um ein Triacetylderivat des Phenyläthylendiamins.

0,1260 g Subst.: 0,2979 g CO_2, 0,0754 g H_2O
0,1595 g „ : 15,3 ccm N (21°, 735 mm)
$C_{14}H_{18}O_3N$ [262,2]: Ber. C 64,08 H 6,92 N 10,68.
Gef. C 64,5 H 6,7 N 10,8.

Versuch 21: **Phenyläthylendiamin-dichlorhydrat.**

Zur Verseifung des Diacetylphenyläthylendiamins genügt es, mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade möglichst weitgehend einzudampfen. Nach dem Abfiltrieren des auskristallisierten Chlorhydrates läßt sich aus der Mutterlauge durch Verrühren mit Äther, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, eine zweite Fraktion ausfällen. 85 g (0,39 Mol) Diacetylverbindung ergaben 77 g rohes Dichlorhydrat (95 % der Theorie). Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und kann aus der 30-fachen Menge Alkohol umkristallisiert werden. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 294° unter Aufschäumen. Curtius[52]) fand für ein Hydrochlorid, das durch Hydrolyse des Phenyldiurethans mit konzentrierter Salzsäure dargestellt war, einen Schmelzpunkt von 274°. Die von Curtius beobachtete Gelbfärbung des Präparates beim Aufbewahren ist wohl auf Verunreinigung zurückzuführen.

0,1179 g Subst.: 0,1993 g CO_2, 0,0726 g H_2O
0,1586 g „ : 19,4 ccm N (22°, 731 mm)
0,1295 g „ : 12,3 ccm n/10 Silbernitrat
$C_8H_{14}N_2Cl_2$ [209,1] Ber. C 45,93 H 6,75 N 13,40 Cl 33,92.
Gef. C 46,1 H 6,8 N 13,6 Cl 33,7.

[52]) J. pr. **125**, 73 [1930].

Versuch 22: **Phenyläthylendiamin.**

76,5 g (1,2 Mol) rohes Phenyläthylendiamindichlorhydrat wurden in der üblichen Weise mit 200 ccm konzentrierter Kalilauge (1:1) zersetzt und das abgeschiedene Amin, ein rotbraunes Öl, mit zwei Liter Äther in vielen Portionen ausgeäthert [53]). Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ging das Diamin der Destillation im Hochvakuum unterworfen zwischen 78—82 ° als farbloses Öl über. Die Destillation erfolgte unter Kohlensäureausschluß, da das Amin begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht unter Bildung des Carbaminates [54]).

Ausbeute 46 g = 92 % der Theorie.

Feist und Arnstein [55]) fanden für ein Präparat, das sie durch Reduktion von Phenylglyoxim mit Natrium und Alkohol erhielten, einen Siedepunkt von 243—246 ° unter Normalbedingungen, der von Curtius [56]) mit 240 ° bestätigt wurde.

Wegen der geringen Löslichkeit des Amins in Äther ist das Ausäthern mühsam. Durch Ausschütteln mit Essigester kommt man rascher zum Ziel, muß aber den feuchten Ester sofort vom Amin abdestillieren, weil sonst das Amin den Ester verseift. Die Base wird über Kali getrocknet und destilliert. Zur Analyse wurde eine Probe des bereits destillierten Phenyläthylendiamins nochmals über metallischem Natrium im Hochvakuum destilliert. Kp. 80 °.

0, 3883 g Subst.: 56,36 ccm n/10 HCl

$C_8H_{12}N_2$ [136,1]: Ber. N 20,58. Gef. N 20,33.

Spaltung des rac. Phenyläthylendiamins.

Versuch 23: **Neutrales (+)l-Phenyläthylendiammonium-d-tartrat** (Salz des linksdrehenden Amins).

A. Schwerlösliche Modifikation.

11 g (0,075 Mol) d-Weinsäure in der 2½-fachen Menge Wasser wurden zu 10 g (ber. Menge) rac. Phenyläthylendiamin gegeben. Beim Abkühlen der heiß gewordenen Lösung kristallisierte das neutrale l-Amin-d-tartrat in schönen farblosen Kristallen aus, Ausbeute 12,5 g 119 % der Theorie. Das rohe Produkt reagiert gegen Lakmus schwach sauer, gegen Methylrot alkalisch. Zweimal aus jeweils der siebenfacher Menge Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 8,5 g = 81 % der Theorie. Sm. 220 ° unter Zersetzung.

---

[53]) Vgl. Curtius, J. pr. **125**, 73 [1930].
[54]) Feist und Arnstein, B. **28**, 426 [1895].
[55]) B. **28**, 425 [1895].
[56]) J. pr. **125**, 72 [1930].

0,2118 g zu 25 ccm Wasser, 4 dm-Rohr

$\alpha_D = +\ 1{,}38°$

$[\alpha]_D = +\ 40{,}8°$

$[M]_D = +\ 116{,}6°$

0,2585 g Subst.: 22,2 ccm N (18°, 740 mm)

$C_{12}H_{18}O_6N_2$ [286,2]: Ber. N 9,78. Gef. N 9,8.

B. Leichtlösliche Modifikation.

Das neutrage (+)l-Phenyläthylendiammonium-d-tartrat vermag in zwei Modifikationen zu kristallisieren, die sich in ihrer Löslichkeit ungefähr wie 1:3,5 unterscheiden. Die zweite leicht lösliche Form erhielt ich wie folgt:

15 g (0,11 Mol) rac. Phenyläthylendiamin werden in einer heißen Lösung von 16,5 g (ber. Menge) d-Weinsäure in 25 ccm Wasser aufgenommen und mit 75 ccm Methylalkohol versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das l-Amin-d-tartrat in feinsten, watteartig verfilzten Nädelchen auszukristallisieren. Ausbeute 18 g = 114 % der Theorie. $[\alpha]_D = +\ 30{,}2°$ (2,083 g zu 100 ccm Wasser). Zur weiteren Fraktionierung wird die Substanz in der doppelten Menge heißen Wassers aufgelöst und mit ebenso viel Methylalkohol versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren blieb das Drehvermögen konstant.

Ausbeute 12,3 g = 78 % der Theorie. Sm. 225—227°. unscharf unter Zersetzung.

0,7866 g zu 25 ccm Wasser, 4 dm-Rohr

$\alpha_D = +\ 5{,}15°$

$[\alpha]_D = +\ 40{,}9°$

$[M]_D = +\ 117{,}1°$

0,1760 g Subst.: 0,3255 g CO_2, 0,1030 g H_2O

0,1493 g „ : 13,4 ccm N (24°, 733 mm)

$C_{12}H_{18}O_6N_2$ [286,2]: Ber. C 50,31 H 6,34 N 9,78.
Gef. C 50,4 H 6,4 N 9,9.

Die auf diese Weise erhaltene Modifikation geht bei längerem Aufbewahren in die schwerer lösliche Form über. Die Spaltung auf diesem Wege ist nicht unbedingt reproduzierbar, von acht Versuchen, die ich in dieser Weise im ganzen angesetzt habe, verliefen drei wie angegeben, während fünf andere das Racemat lieferten.

Versuch 24: **(-)l-Phenyläthylendiamin.**

50 g neutrales l-Amin-d-tartrat ($[\alpha]_D = +\ 40{,}6°$; p = 3) wurden analog Versuch 22 auf freies Diamin verarbeitet.

Kp. 1—2 mm = 104°. Ausbeute 21,4 = 91 % der Theorie. Das l-Phenyläthylendiamin, ein farbloses Öl, erstarrt bei tieferer Temperatur in weißen Nadeln und wird bei + 4—5° wieder flüssig. Der

Schmelzpunkt liegt wesentlich höher als der des Racemates. Es ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Dichte: 1,034 bei 18°.

Optisches Drehvermögen
l-Base. 2 dm-Rohr. Ohne Lösungsmittel gemessen.

Å		α	$[\alpha]$	[M]
6800		— 54,05	—26,1	—35,5
6563	C	— 57,80	—28,0	—38,1
5893	D	— 72,80	—35,2	—47,8
5463	Hg gr.	— 85,95	—41,5	—56,5
4861	F	—110,85	—53,5	—72,7

Das rechtsdrehende Ammoniumion liefert also eine linksdrehende Base.

Versuch 25: **(-)d-Phenyläthylendiammonium-d-bitartrat.**
(Linksdrehendes Salz der rechtsdrehenden Base).

Die (+)d-Base wird nach Abspaltung der Hauptmenge der (-)l-Form als Bitartrat aus wässrig-methylalkoholischer Lösung gefällt und umkristallisiert, in der Weise, daß auf 1 g Bitartrat, 2 ccm Wasser und 6 ccm Methylalkohol kommen.

Beispiel: Die Mutterlauge aus Versuch 23 B enthielt 13,5 g (0,047 Mol) neutrales Tartrat, der bereits stark angereicherten (+)d-Form der Base in 25 ccm Wasser und 75 ccm Methylalkohol. Diese wurden durch Zugabe von 7,1 g (ber. Menge) d-Weinsäure in 25 ccm eines Wasser-Methylalkoholgemisches (1:3) in das saure Tartrat übergeführt. Ausbeute 14 g d-Amin-d-bitartrat. Nach zweimaligem Umkristallisieren unter oben angegebenem Lösungsverhältnis, wobei die Substanz erst in Wasser aufgelöst und dann der Methylalkohol zugegeben wurde, blieb der Drehwert konstant.

Ausbeute 10,3 g = 43 % der Theorie. Sm. 180° unter Zersetzung. Bei langsamer Kristallisation erhält man das (-)d-Phenyläthylendiammonium-d-bitartrat in Wasser leichtlöslichen, farblosen Kristallaggregaten, bei raschem Kristallisierenlassen in Form fein verfilzter Nädelchen.

0,8773 g zu 25 ccm Wasser, 4 dm-Rohr
α_D = + 0,92°
$[\alpha]_D$ = + 6,55°
$[M]_D$ = + 28,6°
0,1964 g Subst.: 0,3171 g CO_2, 0,1023 g H_2O.
0,1955 g „ : 11,3 ccm N (22°, 733 mm)
$C_{16}H_{24}O_{12}N_2$ [436,2]: Ber. C 44,02 H 5,54 N 6,42.
Gef. C 44.0 H 5,8 N 6,4.

Versuch 26: **(-)l-Diacetyl-phenyläthylendiamin.**

4,1 g (0,03 Mol) (-)l-Phenyläthylendiamin werden in 100 ccm Äther mit 6,2 g (ber. Menge) Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Acetylverbindung fällt anfangs ölig aus, erstarrt aber bald. Aus der 25-fachen Menge Essigester umkristallisiert.

Ausbeute 5,2 g = 79 % der Theorie. Sm. 174 °.
Weiße, fein verfilzte Nädelchen. Optisches Drehvermögen in 15 Lösungsmitteln siehe Tabelle II. Die Substanz dreht in allen Lösungsmitteln stark links.

0,1140 g Subst.:13,0 ccm N (18 °, 738 mm).
$C_{12}H_{16}O_2N_2$ [220,1]: Ber. N 12,72. Gef. N 13,0.

Versuch 27: **Dibenzoyl-phenyläthylendiamin.**

4,1 g (3/100 Mol) Phenyläthylendiamin in 50 ccm Wasser wurden mit 4,7 g (ber. Menge) Pyridin versetzt und durch tropfenweises Zugeben von 8,4 g Benzoylchlorid (ber. Menge) unter stetem Umschütteln und Kühlen benzoyliert. Die rac. Verbindung löst sich in der 110-fachen Menge siedendem Alkohol, die aktive aus der linksdrehenden Base erhaltenen in der 85-fachen Menge und wird so umkristallisiert. Ausbeute 6,7 g = 66 % der Theorie.

Sm. der rac. Verbindung 225,5 °, der aktiven 227 °.
Ruggeri und Rigoli[57]) fanden für das Racemat den Schmelzpunkt zu 218—219 °, Feist und Arnstein[58]) zu 217 °. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Die aktive Verbindung dreht in den meisten Lösungsmitteln links und in Nitrobenzol rechts. Optische Drehvermögen in 15 Lösungsmitteln siehe Tabelle II.

0,1672 g aktive Substanz: 0,4698 g CO_2, 0,0901 g H_2O.
0,1615 g „ „ : 11,9 ccm N (21 °, 721 mm)
$C_{22}H_{20}O_2N_2$ [344,2]: Ber. C 76,74 H 5,82 N 8,15.
Gef. C 76,63 H 6,03 N 8,12.

Versuch 28: **Cis-Dichloro-(-)l-phenyläthylendiamin-Pt II.**

4 g (0,029 Mol) (-)l-Phenyläthylendiamin wurden in eine warme Lösung von 15 g (0,035 Mol)[59]) Kaliumplatin(II)-chlorid in 100 ccm Wasser in kleinen Anteilen eingetragen. Hiebei fiel das Dichloro-diaminplatin sofort als dicker gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, und nach dem Abpressen zwischen Filtrier-

[57]) G. **54**, 550, 552 [1924].
[58]) B. **28**, 425 [1895].
[59]) Um die Bildung des Magnussalzes zu vermeiden, wird ein Überschuß von 20 % Platinsalz angewandt.

papier in Exsiccator getrocknet wurde. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, so daß sie nicht umkristallisiert werden konnte.

Ausbeute 11,4 g = 87 %der Theorie.

0,1033 g Subst.: 0,0496 g Pt
0,1328 g „ : 8,3 ccm N (17 °, 737 mm)
$C_8H_{21}N_2Cl_2Pt$ [402,2]: Ber. N 6,98 Pt 48,6.
Gef. N 7,13 Pt 48,0.

Versuch 29: **Die-(-)l-Phenyläthylendiamin-platin(II)-chlorid. (Tetramminsalz).**

3 g Cis-Dichloro-(-)l-phenyläthylendiamin-platinII wurden in 10 ccm Wasser suspendiert und diese Suspension mit 1 ccm (-)l-Phenyläthylendiamin versetzt. Da nach 12 Stunden noch keine sichtbare Einwirkung vorlag, wurden 300 ccm Wasser zugegeben und 2 Stunden auf 90 ° erhitzt. Die Lösung wurde durch Abdestillieren des Wassers im Vakuum weitgehend eingeengt und vollends im Vakuumexiccator zur Kristallisation gebracht. Weißes feines Kristallpulver, das in Wasser äußerst leicht und in Alkohol fast unlöslich ist. Die Substanz kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser.

Wasserbestimmung: Hochvakuum, über P_2O_5, 60 °, 10 Std.
1,0284 g Subst.: 0,0315 g H_2O
0,1008 g „ : 0,0342 g Pt
0,1157 g „ : 10,4 ccm N (19 °, 736 mm)
$C_{16}H_{24}N_4Cl_2Pt+H_2O$ (556,3):
Ber. N 10,08 Pt 34,5 H_2O 3,24
Gef. N 10,2 Pt 33,9 H_2O 3,1 —

Optisches Drehvermögen:
4 dm-Rohr, 0,3824 g entwässerte Substanz (Mol. G. 538,3) zu 25 ccm Wasser

Å		α	$[\alpha]$	[M]
6800		+ 1,88°	+ 30,8°	+ 166°
6563	C	+ 2,03°	+ 33,2°	+ 178°
5893	D	+ 2,62°	+ 42,8°	+ 230°
5463	Hg gr.	+ 3,17°	+ 51,8°	+ 279°
5000		+ 3,75°	+ 61,3°	+ 330°

Versuch 30: **α-Acetamino-α-phenylpropionsäurenitril.**

In Anlehnung an die Vorschriften von Spiegel[60]) wurden 240 g (2 Mol) Acetophenon mit 130 g (ber. Menge) Cyankali und 190 ccm

[60]) B. **14**, 235 [1881].

konzentrierter Salzsäure unter starker mechanischer Rührung und Eiskühlung im Verlauf von 2½ Stunden umgesetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde sofort vom Salzbrei getrennt, nach Tiemann und Köhler[61]) mit 500 ccm konzentriertem äthylalkoholischem Ammoniak in einer Druckflasche unter Schütteln 8 Stunden auf 70° erhitzt und nach dem Abkühlen der Lösung im Vakuum stark eingeengt. Das so erhaltene rohe α-Amino-α-phenylpropionsäurenitril, ein rotes Öl, wurde in 400 ccm Äther aufgenommen und mit 210 g (2 Mol) Essigsäureanhydrid acetyliert. Die Acetylverbindung kristallisiert nahezu vollständig aus, so daß ein Aufarbeiten der Mutterlauge nicht lohnt.

Ausbeute 150—160 g = 40 % der Theorie.

Aus der 22-fachen Menge Essigester umkristallisiert erhält man den Körper in Nadeln, aus der 100fachen Menge Wasser in dünnen glänzenden Blättchen. Das Acetylprodukt ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger löslich in Essigester (1:90 bei 20°), sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 166°.

0,1650 g Subst.: 0,4245 g CO_2, 0,0967 g H_2O
0,1698 g „ : 22,6 ccm N (20°, 735 mm)

$C_{11}H_{12}ON_2$ [188,1]:	Ber.	C 70,18	H 6,43	N 14,90.
	Gef.	C 70,2	H 6,6	N 15,0.

Versuch 31: **Diacetyl-phenyl(2)-propylendiamin(1,2).**
(Phenyl(2)-diacetamino-(1,2)propan)

30 g (0,16 Mol) α-Acetamino-α-phenylpropionsäurenitril wurden in 300 ccm Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel mit 0,3 g Platinoxydkatalysator bei 55° so lange (12—13 Stunden) hydriert, bis 8 Liter Wasserstoff (ber. 7,15 Ltr) aufgenommen worden waren. Im Gegensatz zu Phenyl-diacetyl-äthylendiamin war die Diacetylverbindung nach dem Einengen der Lösung im Vakuum nur mit viel Äther zum Erstarren zu bringen. In der 5-fachen Menge heißen Wassers aufgenommen kristallisiert beim Abkühlen unverändertes Acetylaminonitril aus. Die wässrige Mutterlauge wurde zur Trockene gedampft und der Rückstand aus der 70-fachen Menge Benzol umkristallisiert. Ausbeute ca. 32 g = 84 % der Theorie. Dieses Rohprodukt schmilzt unscharf bei 155°. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt auf 147° und bleibt bei weiterem Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln konstant. Das Diacetylprodukt ist in Alkohol, Chloroform, Essigester und Wasser leicht löslich, kaum löslich in Äther, Ausbeute 20—25 g.

[61]) B. **14**, 1980 [1881].

0,1508 g Subst.: 0,3701 g CO_2, 0,1014 g H_2O.
0,1597 g „ : 17,2 N (16°, 729 mm).
$C_{13}H_{18}O_2N_2$ [234,2]: Ber. C 66,62 H 7,75 N 11,97.
Gef. C 66,9 H 7,6 N 12,2.

Versuch 32: **Phenyl(2)-propylendiamin (1,2).**
(Phenyl(2)-diamino-(1,2)propan).

30 g (0,13 Mol) Phenyl(2)-diacetamino-(1,2)propan wurden durch zweistündiges Kochen mit 20%iger Salzsäure verseift und im Vakuum eingeengt. Die zurückbleibende Schmiere konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Nach dem Kochen mit 150 ccm Alkohol, fiel Ammoniumchlorid aus, das abfiltriert und der Alkohol verdampft wurde. Den Rückstand versetzte ich mit 50 ccm konzentrierter Kalilauge und ätherte das abgeschiedene Öl gründlich aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, aus dem im Hochvakuum bei 80° (Badtemperatur 100°) das gesuchte Amin als farbloses Öl überging.

Ausbeute 7 g = 36 % der Theorie. Bei 134° (Badtemperatur 170°) ging noch etwa 1 g eines nicht identifizierten Öles über.

0,1482 g Subst.: 0,3879 g CO_2, 0,1267 g H_2O.
0,2400 g „ : 38,6 ccm N (24°, 737 mm).
$C_9H_{14}N_2$ [339,1] Ber. C 71,94 H 9,40 N 18,66.
Gef. C 71,4 H 9,6 N 17,9.

Versuch 33: **Salzsaures Dimethyl(2,5)-diphenyl(2,5)-piperazin.**

Nach dem Verdampfen des Äthers, aus dem der Phenyl(2)-diacetamino-(1,2)propan gefällt worden war, verblieb ein öliger Rückstand, der mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade verseift wurde. Nach dem Abtrennen des Ammoniumchlorides analog Versuch 32 und Einengen des Filtrates kristallisierte das salzsaure Piperazin langsam aus. Zur Reinigung wurde er in der 4-fachen Menge Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Farblose, sehr leicht lösliche Kristalle.

0,1193 g Subst.: 9,1 ccm N (22°, 730 mm)
0,0548 g „ : 6,5 ccm n/20 $AgNO_3$
$C_{18}H_{24}N_2Cl_2$ [339,1]: Ber. N 8,28 Cl 20,92.
Gef. N 8,4 Cl 21,0.

Versuch 34: **α-Methyl-α-äthyl-acetaminoessigsäurenitril.**

144 g (2 Mol) Methyläthylketon und 120 g (10 % über Theorie) Ammoniumchlorid wurden nach Gulewitsch und Wasmus[62])

[62]) B. **39**, 1184 [1906].

unter Äther bei ständigem Turbinieren und Eiskühlung im Verlaufe von 8 Stunden tropfenweise mit einer Lösung von 140 g (10 % über Theorie) Kaliumcyanid in 220 g Wasser umgesetzt. Das gebildete Aminonitril wurde gründlich ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Bei 17 mm gingen zwischen 60 und 74 ° 37 g, dann konstant bei 74 ° 50 g eines farblosen Öles über. Beide Fraktionen acetylierte ich getrennt mit der 1,1-fachen Menge Essigsäureanhydrid. Der Destillation im Hochvakuum unterworfen ging das Acetylaminonitril bei 120 ° über und erstarrte bei Eiskühlung zu weichen, farblosen Kristallen, die unscharf zwischen 15—20 ° schmolzen. Ausbeute ca. 100 g. Eine weitere Reinigung gelang mir nicht.

Versuch 35: **Diacetamino(1,2)-methyl(2)-butan.**
(Asym. Methyl-äthyl-diacetyl-äthylendiamin)

Zur Hydrierung ist es nicht notwendig, die Acetylverbindung im Hochvakuum zu destillieren. Es genügt, das Rohprodukt, nach dem Abdestillieren der Essigsäure, im Vakuum zur Entfernung der letzten Reste von Blausäure zu destillieren. 50 g Methyl-äthyl-acetaminoessigsäurenitril in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, nahmen im Verlauf von 24 Stunden bei 50 ° 17 Liter (ber. 16) Wasserstoff auf. Die Hydrierung kam nur schwer in Gang und es mußte in den ersten 3 Stunden mehrfach frischer Katalysator zugesetzt werden; von der dritten Stunde ab verlief sie ziemlich glatt. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes analog Versuch 17 blieb ein Öl als Rückstand, das im Hochvakuum als zähes, fast farbloses Öl bei 140 ° überging. Nach monatelangem Stehen kristallisierte die Diacetylverbindung in feinen farblosen Nadeln, die, auf Ton abgepreßt, mühlos aus Essigester umkristallisiert werden konnten. Sm. 96 °.

0,1346 g Subst.: 0,2860 g CO_2, 0,1168 g H_2O
0,1961 g „ :26, 0 ccm N (16 °, 738 mm).

$C_9H_{18}O_2N_2$ [186,2]:	Ber.	C 58,01	H 9,74	N 15,05.
	Gef.	C 57,9	H 9,7	N 15,2.

Tabelle I.

(+)d-α-Phenyläthylamin

	g/100	Mol	α_D	[M] 6800	C 6563	D 5893	Hg gr 5463	5000 Å
Acetylverbindung								
Chinolin	0,720	0,044	+6,98	+278	+302	+396	+482	+607
Bromoform	0,893	0,055	+6,16	+198	+214	+276	+334	+415
Chloroform	1,265	0,077	+7,25	+166	+182	+234	+283	+345
Acetylentetrachlorid	0,839	0,051	+4,50	+155	+169	+228	+264	+331
Dioxan	0,779	0,048	+4,25	+158	+174	+222	+269	+336
Pyridin	0,248	0,060	+5,70	+165	+181	+234	+284	+356
Eisessig	0,951	0,057	+5,51	+169	+184	+236	+286	+314
Aethylalkohol	1,367	0,084	+8,25	+174	+189	+246	+299	+374
Methylalkohol	1,311	0,081	+7,63	+169	+183	+238	+289	+360
(n-Propylalkohol)	1,406	0,087	+8,36	+172	+186	+242	+297	+356
(Amylalkohol)	0,536	0,033	+3,29	+180	+192	+250	+308	+380
Essigsäureanhydrid	0,873	0,053	+4,25	+140	+152	+198	+240	+298
Acetophenon	0,816	0,050	+3,73	+134	+145	+186	+223	+280
Aceton	0,794	0,048	+3,03	+111	+121	+156	+190	+240
Nitrobenzol	1,33	0,082	+4,88	+108	+117	+149	+179	+219
(Benzol)	0,932	0,057	+5,98	+184	+201	+262	+315	+392
Benzoylverbindung								
Chinolin	0,991	0,044	—0,02	—2,8	—2,3	—1,1	—1,1	—
Bromoform	0,548	0,024	+1,08	+80	+85	+111	+136	+168
Chloroform	2,12	0,094	+1,60	—	+33	+ 42	+ 53	+ 72
Acetylentetrachlorid	1,196	0,053	+0,50	+16	+17	+ 24	+ 26	+ 33
Dioxan	1,052	0,047	+0,50	+20	+21	+ 27	+ 33	+ 43
Pyridin	1,225	0,055	±0,0	—	—0,5	±0,0	+ 1	+ 4
Eisessig	1,161	0,052	+0,58	+21	+22	+ 28	+ 34	+ 43
Aethylalkohol	1,466	0,065	—0,03	—	— 1	— 1	—1,5	—
Methylalkohol	1,289	0,057	—0,25	—10	—11	— 15	— 17	—
(n-Propylalkohol)	1,574	0,070	+0,24	+ 7	+ 7	+ 8	+ 11	+ 14
(Amylalkohol)	0,756	0,034	+0,35	+21	+21	+ 26	+ 34	+ 34
Essigsäureanhydrid	1,057	0,047	—0,97	—38	—40	— 51	— 61	— 75
Acetophenon	1,169	0,052	—1,03	—37	— 39	— 49	— 62	— 76
Aceton	1,066	0,047	—1,50	—58	—62	— 79	— 96	—116
Nitrobenzol	1,191	0,053	—0,22	— 7	— 9	— 10	— 12	— 15
(Benzol)	0,680	0,030	+1,42	+84	+92	+119	+141	+176

Tabelle II.

(-)-l-Phenyläthylendiamin

	g/100	Mol	α_D	[M] 6800	C 6563	D 5893	Hg gr. 5463	5000 Å
Diacetylverbindung								
Chinolin	0,979	0,044	−10,50	−419	−454	−590	−718	−898
Bromoform	1,228	0,056	−5,04	−159	−172	−226	−276	−350
Chloroform	0,141	0,006	−0,67	—	−199	−262	−313	—
Acetylentetrachlorid	0,438	0,020	−2,38	−214	−230	−299	−389	—
Dioxan	0,859	0,039	−3,70	−166	−182	−237	−292	—
Pyridin	0,818	0,037	−3,84	−186	−200	−258	−314	—
Eisessig	0,541	0,025	−2,36	−173	−186	−240	−293	—
Aethylalkohol	1,625	0,073	−5,25	−128	−136	−178	−216	−267
Methylalkohol	0,271	0,012	−0,92	−136	−142	−187	−231	−282
(n-Propylalkohol)	1,556	0,071	−4,88	−122	−131	−176	−208	−260
(Amylalkohol)	0,322	0,015	−1,03	−147	−155	−176	−215	−256
Essigsäureanhydrid	0,524	0,024	−1,85	144	−155	−204	−248	−314
Acetophenon	0,312	0,014	−1,02	−131	−136	−180	−222	−256
Aceton	0,317	0,014	−0,90	—	−123	−156	−191	−236
Nitrobenzol	0,847	0,038	−1,92	− 88	− 95	−124	−147	−183
Dibenzoylverbindung								
Chinolin	0,955	0,028	−2,26	−144	−155	−206	−246	−314
Bromoform	0,445	0,012	−1,17	−159	−168	−226	−275	−345
Chloroform	0,204	0,006	−0,55	−177	−181	−232	−291	—
Acetylentetrachlorid	0,586	0,017	−1,56	−170	−178	−229	−284	—
Dioxan	0,197	0,006	−0,43	−140	−148	−188	−240	—
Pyridin	1,020	0,029	−1,58	− 94	−101	−133	−161	—
Eisessig	0,379	0,011	−1,18	−195	−204	−268	−334	−420
Aethylalkohol	0,079	0,002	−0,06	—	− 54	− 65	− 87	− 98
Methylalkohol	0,084	0,002	− 0,10	—	− 72	−102	−154	−174
(n-Propylalkohol)	0,082	0,002	−0,17	−169	−180	−180	−191	−254
(Amylalkohol)	0,317	0,009	−0,42	—	− 87	−114	−146	−171
Essigsäureanhydrid	0,112	0,003	− 0,22	−146	−154	−169	−208	−238
Acetophenon	0,454	0,013	± 0,0	+ 4	+ 2	± 0	− 4	− 8
Aceton	0,127	0,004	−0,12	− 41	− 41	− 83	−111	−145
Nitrobenzol	0,214	0,006	+0,10	—	+ 36	+ 40	+ 58	+ 76
Acetyl (1)-benzoyl (2)-verbindung								
Chinolin	0,523	0,019	−1,94	—	−199	−262	−298	—
Bromoform	0,500	0,018	−0,80	—	− 85	−113	−135	—
Chloroform	0,420	0,015	−0,34	—	− 47	− 57	− 74	—
Acetylentetrachlorid	0,282	0,010	−0,55	—	−112	−137	−160	—
Dioxan	0,416	0,015	−0,50	—	− 64	− 84	− 95	—
Eisessig	0,442	0,016	−0,64	—	− 96	−102	−128	—
Aethylalkohol	0,308	0,011	−0,25	—	− 23	− 57	− 66	—
Essigsäureanhydrid	0,423	0,015	−0,40	—	− 53	− 67	− 80	—
Acetophenon	0,300	0,011	−0,06	—	− 2	− 14	− 19	—
Aceton	0,180	0,006	−0,09	—	− 20	− 35	− 39	—
Nitrobenzol	0,390	0,014	+0,07	—	+ 9	+ 13	+ 25	—

Tabelle III.

(-)l-Alaninnitril

	g/100	Mol	α_D	[M] 6800	C 6563	D 5893	Hg gr 5463	5000 Å
Acetylverbindung								
Chinolin	1,035	0,092	−8,23	—	−172	−222	− 268	—
Bromoform	1,023	0,091	−6,58	—	−141	−180	−214	−262
Chloroform	1,032	0,092	− 6,44	—	−135	−175	−206	—
Acetylentetrachlorid	0,980	0,089	−6,62	—	−149	−191	−228	−278
Dioxan	1,109	0,099	−5,68	—	−111	− 144	−196	−208
Pyridin	0,794	0,071	−4,45	−114	−122	− 157	−189	−232
Eisessig	0,829	0,074	−5,59	−138	−148	−189	−224	−274
Aethylalkohol	1,076	0,096	− 6,67	—	−135	−174	−208	—
Methylalkohol	0,821	0,073	−5,22	−130	−138	−179	−213	−258
Essigsäureanhydrid	3,40	0,30	−17,80	—	−112	−146	−176	−232
Acetophenon	0,789	0,070	−3,57	− 92	−100	−127	−152	−184
Aceton	1,091	0,097	−5,45	—	−109	− 140	−167	—
Nitrobenzol	0,983	0,088	−4,64	—	−104	−132	−154	− 183
Benzoylverbindung								
Chinolin	1,505	0,087	−6,46	—	−144	−187	−224	−274
Bromoform	1,536	0,088	−0,75	—	− 16	− 21	− 25	30
Chloroform	1,482	0,083	−2,75	—	− 66	− 83	− 97	−119
Acetylentetrachlorid	0,529	0,030	−1,34	− 84	− 87	−111	−134	−158
Dioxan	1,384	0,079	−3,10	− 71	− 77	− 97	−117	−141
Pyridin	0,564	0,032	−1,34	− 72	− 80	−103	−128	−150
Eisessig	0,592	0,034	−1,31	− 70	− 75	− 96	−118	−139
Aethylalkohol	1,695	0,097	−3,78	—	− 75	− 97	−114	−138
Methylalkohol	0,576	0,033	−1,32	− 74	− 78	−100	−117	−139
Essigsäureanhydrid	5,51	0,32	−4,13	—	− 52	− 65	− 77	− 99
Acetophenon	0,584	0,034	−0,34	− 21	− 22	− 25	− 30	− 33
Aceton	1,588	0,091	−2,20	—	− 47	− 60	− 71	− 85
Nitrobenzol	1,408	0,081	+0,10	−2,5	−1,5	+ 3	+ 3	+ 11

Tabelle IV.

Propylendiamin

	g/100	Mol	α_D	[M] 6800	C 6563	D 5893	Hg gr 5463	5000 Å
(−)l-Diacetylverbindung								
Chinolin	0,426	0,027	−0,60	−36	− 40	− 56	− 65	—
Bromoform	0,520	0,033	−1,97	—	−110	−150	−179	—
Chloroform	1,037	0,066	−3,95	—	−106	−151	−180	—
Acetylentetrachlorid	1,066	0,068	−2,80	—	− 73	− 95	−113	—
Dioxan	0,529	0,033	−1,22	—	− 75	− 91	−110	—
Pyridin	0,864	0,055	− 0,80	−26	− 27	− 37	− 46	−53
Eisessig	0,448	0,028	−0,90	—	− 60	− 79	− 97	—
Aethylalkohol	0,990	0,062	−1,60	—	− 49	− 64	− 76	—
Methylalkohol	0,452	0,029	−0,55	−38	− 39	− 48	− 62	−73
Essigsäureanhydrid	0,590	0,037	−0,81	−41	− 42	− 54	− 66	−82
Acetophenon	0,644	0,040	−0,70	−36	− 37	− 43	− 53	−64
Aceton	0,478	0,030	−0,45	−28	− 31	− 37	− 46	−55
Nitrobenzol	0,450	0,028	−0,72	—	− 49	− 63	− 76	—
(—)d-Dibenzoylverbindung								
Chinolin	0,805	0,028	+0,60	—	+ 36	+ 52	+ 65	—
Bromoform	0,734	0,026	−0,56	− 36	− 39	− 54	− 64	− 81
Chloroform	0,481	0,017	−0,85	− 85	− 94	−125	−148	−192
Acetylentetrachlorid	0,434	0,015	−0,91	−105	−122	−149	−188	−237
Dioxan	0,360	0,013	−0,24	− 29	− 33	− 47	− 57	− 69
Pyridin	0,597	0,021	−0,82	− 80	− 83	− 97	−118	−158
Eisessig	0,618	0,022	−1,57	−131	−137	−179	−228	−267
Aethylalkohol	0,340	0,012	−0,42	− 66	− 73	− 87	−110	−137
Methylalkohol	0,382	0,013	−0,66	− 81	− 90	−122	−151	−179
Essigsäureanhydrid	0,520	0,018	−1,37	−132	−150	−186	−230	−283
Acetophenon	0,753	0,027	−1,02	− 75	− 82	− 96	−125	−144
Aceton	0,557	0,020	−1,14	−106	−109	−144	−180	−210
Nitrobenzol	0,536	0,019	−0,88	− 75	− 81	−116	−156	−191

Tabelle IV.

Fortsetzung

Propylendiamin

	g/100	Mol	α_D	[M] 6800	C 6563	D 5893	Hg gr 5463	5000 Å
1-Acetyl (1)-benzoyl (2)-verbindung								
Chinolin	0,303	0,014	—0,28	— 47	— 51	— 66	— 80	—
Bromoform	0,685	0,031	—1,90	—108	—119	—152	—191	—241
Chloroform	0,600	0,027	—0,96	— 60	— 64	— 88	—105	—134
Acetylentetrachlorid	0,569	0,026	—0,17	— 10	— 12	— 16	— 25	— 35
Dioxan	0,295	0,013	—0,30	— 35	— 40	— 56	— 78	— 88
Pyridin	0,670	0,030	+0,44	+ 27	+ 30	+ 36	+ 40	+ 48
Eisessig	0,771	0,035	±0,00	+ 3	+ 3	± 0	— 7	— 14
Aethylalkohol	0,576	0,026	+0,16	—	+ 11	+ 13	+ 16	+ 18
Methylalkohol	0,569	0,026	+0,44	+ 31	+ 35	+ 43	+ 46	+ 62
Essigsäureanhydrid	0,538	0,025	+0,31	+ 23	+ 25	+ 32	+ 38	+ 42
Acetophenon	0,614	0,028	+0,35	+ 27	+ 29	+ 31	+ 36	+ 45
Aceton	0,580	0,026	+0,54	+ 42	+ 44	+ 51	+ 63	+ 73
Nitrobenzol	0,556	0,025	+0,27	+ 21	+ 23	+ 27	+ 31	+ 38
1-Benzoyl (1)-acetyl (2)-verbindung								
Bromoform	0,691	0,031	—1,60	—89	—	—127	—159	—194
Chloroform	1,180	0,054	—1,08	—32	—38	— 50	— 62	— 73
Acetylentetrachlorid	0,782	0,036	—0,10	—	—	— 7	— 10	—
Dioxan	1,165	0,053	—0,80	—23	—24	— 38	— 45	— 52
Aethylalkohol	1,535	0,070	—1,42	—30	—34	— 51	— 59	— 79
Methylalkohol	0,653	0,030	—0,64	—37	—40	— 54	— 67	— 89
Aceton	1,104	0,050	+0,14	+ 6	+ 6	+ 7	+ 9	+ 13

Lebenslauf.

Ich, Erwin Weinbrenner, bin am 17. Januar 1906 in Ulm a. D. als Sohn des jetzigen Bezirksschulrats in Mühlacker Erwin Weinbrenner und seiner Ehefrau Helene geb. Reichert, geboren. Vom Frühjahr 1912 bis Frühjahr 1915 besuchte ich die Volksschule, von Frühjahr 1915 bis Herbst 1919 die Lateinschule in Nagold und von Herbst 1919 bis Frühjahr 1924 das Karlsgymnasium, Abteilung Realgymnasium in Stuttgart, woselbst ich im Frühjahr 1924 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1924 bis Sommersemester 1925 studierte ich an der Universität Tübingen Chemie. Vom Wintersemester 1925 bis Wintersemester 1928 studierte ich an der Technischen Hochschule in Karlsruhe und bestand im Sommersemester 1927 daselbst das Diplomvorexamen. Vom Sommersemester 1929 bis Sommersemester 1932 studierte ich wieder an der Universität Tübingen, woselbst ich im Wintersemester 1929 mein zweites Verbandsexamen ablegte. Von Januar des W.S. 1929 bis W.S. 1931 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Hans Reihlen an meiner Dissertation.